

**Photochemische Abbauprozesse von
polybromierten Diphenylethern in homogenen
und heterogenen Systemen**

Ana Maria Geller

**Photochemische Abbauprozesse von polybromierten
Diphenylethern in homogenen und heterogenen Systemen**

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Ana Maria Geller

an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften
der Universität Bayreuth

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

Diese Arbeit wurde von April 2004 bis Oktober 2007 an der Forschungsstelle für Atmosphärische Chemie an der Universität Bayreuth unter der Leitung von Prof. Dr. Cornelius Zetzsch angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Promotionsgesuch eingereicht am: 29. Oktober 2007.

Wissenschaftliches Kolloquium am: 30. Januar 2008.

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Cornelius Zetzsch (1. Gutachter)

Prof. Dr. Hartmut Frank (2. Gutachter)

Prof. Dr. Egbert Matzner

Prof. Dr. Carlo Unverzagt

Prof. Dr. Stefan Pfeiffer

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2004 bis Oktober 2007 bei der Forschungsstelle für Atmosphärische Chemie an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth durchgeführt.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. Cornelius Zetzsch für die Überlassung des Themas, die zahlreichen Anregungen und seine kontinuierliche Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn Prof. Frank danke ich für die Begutachtung der Arbeit.

Mein Dank gilt den weiteren Teilnehmern des Prüfungsausschusses, Herrn Prof. Dr. Egbert Matzner, Herrn Prof. Dr. Carlo Unverzagt und Herrn Prof. Dr. Stefan Pfeiffer.

Ich bedanke mich auch bei Herrn Dr. Wolf-Ulrich Palm von der Universität Lüneburg für seine Unterstützung und Erfahrungsaustausch.

Ich danke Herrn Heinz-Ulrich Krüger für die Hilfe im Labor und die Unterstützung bei den Auswertungen.

Mein Dank gilt weiterhin an Ayhan Sen, Frank Siekmann, Laura Nieto, Matthias Sörgel Natalia Balzer und Radostin Gavrilov, für die angenehme Atmosphäre im Labor und für die stete Hilfsbereitschaft.

Danken möchte ich dem DAAD und CAPES für das Stipendium.

Weiterhin möchte ich mich herzlich bei Michael Melder für die Ermutigung während der Erstellung dieser Arbeit bedanken.

Es ist schön, liebe Leute zu finden wenn man weit weg von daheim ist. In dem Fall möchte ich mich bei den Familien Vogt und Schneider bedanken.

Ich bin froh, dass ich an dieser Stelle die Möglichkeit habe, meiner Familie in Brasilien Dank zu sagen. Sie gaben mir immer wieder Kraft und Motivation in allen Situationen.

INHALTSVERZEICHNIS

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abkürzungen und Symbole.....	III
1. Einleitung.....	1
1.1. Flammschutzmittel.....	1
1.2. Bromierte Flammschutzmittel.....	1
1.3. Polybromierte Diphenylether.....	3
1.4. Toxikologie.....	6
1.5. Die polybromierten Diphenylether in der Umwelt und im Menschen.....	7
1.6. Regulative Maßnahmen.....	9
1.7. Die polybromierten Dibenzofurane.....	9
1.8. Photochemie.....	13
1.8.1. Elektronenübergänge.....	14
1.8.2. Die Quantenausbeute.....	15
1.8.3. Die Lichtabsorption.....	16
1.8.4. Photodehalogenierung.....	17
1.9. Zielsetzung.....	22
2. Experimenteller Teil.....	23
2.1. Verwendete Chemikalien und Materialien.....	23
2.1.1. Lösemittel.....	23
2.1.2. Materialien zur Probenvorbereitung und Geräte.....	23
2.1.3. Referenzmaterialien und Standardsubstanzen.....	23
2.1.4. Gas.....	24
2.2. Vorbereitung des Tetrahydrofurans und des Wassers.....	24
2.2.1. Destillation des Tetrahydrofurans.....	24
2.2.2. Reinigung des Wassers.....	24
2.3. Die Lösungen.....	25
2.4. Die Vorbereitung der Probe auf anorganischem Trägermaterial.....	25
2.4.1. Belegung des Trägermaterials.....	25
2.4.2. Die Extraktion der Probe.....	26
2.4.3. Experimente in gereinigtem Wasser.....	26
2.5. Die Photolyseexperimente.....	27
2.5.1. Karussell-Bestrahlungsapparatur.....	27
2.5.2. Bestrahlung mit einem Gesichtsbräuner.....	29
2.6. Chromatographie.....	31
2.6.1. Analytische Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie (analytische	

HPLC).....	31
2.6.2. Präparative Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie (präparative HPLC).....	31
2.6.3. Gaschromatographie (GC-MS).....	32
2.7. Die Vorbereitung der Proben mit präparativer HPLC.....	32
2.7.1. Die präparative HPLC.....	32
2.7.2. Vorbereitung der Proben für die Photolyse.....	33
2.8. Experiment mit der gesättigten Lösung.....	33
3. Ergebnisse und Diskussion.....	35
3.1. Die UV-Spektren von polybromierten Diphenylethern.....	35
3.2. Die Massenspektrometrie.....	40
3.3. Die PentaBDE-Mischung (DE-71™).....	45
3.3.1. Die Geschwindigkeitskonstante und die Quantenausbeuten.....	52
3.3.2 Die Lebensdauer und Halbwertszeit.....	58
3.4. Die OctaBDE-Mischung (DE-79™).....	60
3.4.1. Die Identifizierung der Kongeneren.....	60
3.4.2. Die Photolyse in der Karussell-Bestrahlungsapparatur.....	62
3.4.3. Die Geschwindigkeitskonstante.....	65
3.4.4. Die polybromierten Dibenzofurane aus der Photolyse von DE-79™.....	71
3.4.5. Die Analyse von einzelner Kongeneren aus der Mischung DE-79™.....	74
3.4.5.1. HeptaBDE 183.....	75
3.4.5.2. Die OctaBDEs 203, 197 und 196.....	78
3.4.5.3. NonaBDE 207.....	80
3.5. DecaBDE 209.....	82
3.5.1. Analyse des Abbaus und der Produkte von DecaBDE in Lösung.....	82
3.5.1.1. Analysen mit GC-MS.....	82
3.5.1.2. Analysen mit HPLC-DAD.....	88
3.5.2. Die Geschwindigkeitskonstante und die Quantenausbeuten.....	93
3.6. Analyse von DecaBDE 209 auf anorganischem Trägermaterial.....	96
3.6.1. Die polybromierten Dibenzofurane.....	98
3.6.2. Verläufe der Photolyse auf dem Trägermaterial.....	100
4. Zusammenfassung.....	102
5. Summary.....	104
6. Literaturverzeichnis.....	106
7. Anhang.....	113

Abkürzungen und Symbole

ACN	Acetonitril
Ar - X	Halogenierte Aromaten
BDE	polybromierte Diphenylether
BDF	polybromiertes Dibenzofuran
CAS	Chemical Abstract Service Registrier – Nummer
C - X	Kohlenstoff – Halogen Bindungen
°C/ min	Grad Celsius pro Minute
DAD	Diodenzeilen-Detektor
DBF	Dibenzofuran
DE-71™	Technisches Produkt Pentabromdiphenylether (Great Lakes Chemical Corporation)
DE-79™	Technisches Produkt Octabromdiphenylether (Great Lakes Chemical Corporation)
DPE	Diphenylether
d _F	Filmdicke
ED ₅₀ -Wert	Ist Dosis, bei der die Hälfte (50%) des Maximaleffekts erreicht wird bzw. bei der 50% der Versuchsobjekte die erwartete Wirkung zeigen.
EDF	Environmental Standards, Dioxin & Furan Mixtures (Cambridge Isotope Laboratories)
EPS	Expandierbares Polystyrol
FSM	Flammschutzmittel
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie
HBCD	Hexabromcyclododecan
HPLC	High Performance Liquid Chromatography Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie
ID	Innendurchmesser
IR	Infrarot
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry Internationale Union für reine und angewandte Chemie
K _{OC}	Wasser/Sediment - Verteilungskoeffizient
K _{OW}	n-Octanol/Wasser – Verteilungskoeffizient
PBDDs	polybromierte Dibenzo-p-dioxine
PBDEs	polybromierte Diphenylether

PBDFs	polybromierte Dibenzofurane
PCB	polychloriertes Biphenyl
PCDD	polychloriertes Dibenzo-p-dioxine
PCDF	polychloriertes Dibenzofuran
POPs	Persistent organic pollutants Langlebige organische Schadstoffe
RT	Retentionszeit
TBBPA	Tetrabrombisphenol A
THF	Tetrahydrofuran
UN ECE	United Nations Economic Commission for Europa
UV-VIS	Ultraviolette und sichtbares Licht
v/v	volume per volume
w/w	weight per weight, Gewichtsanteile
WHO	World Health Organization Weltgesundheitsorganisation
XPS	Extrudiertes Polystyrol

1. EINLEITUNG

1.1. Flammschutzmittel

Flammschutzmittel sind Chemikalien, die einer Vielzahl von Materialien zugesetzt werden, um deren Brandsicherheit zu erhöhen. Das erste Flammschutzmittel wurde in Ägypten ca. 450 v. Chr. benutzt. Die alten Ägypter verwendeten Alaun um die Entflammbarkeit von Holz zu reduzieren. Auch die Römer nutzten Alaun ca. 200 v. Chr. zu diesem Zweck und versetzten es zusätzlich mit Essig. In der modernen Zeit zählen zur Stoffgruppe der Flammschutzmittel (FSM) mehr als 175 verschiedene chemische Verbindungen, sowohl organischer als auch anorganischer Natur. [Alaee und Wenning, 2002]. Die wichtigsten Verbindungen, die als FSM verwendet werden, sind Aluminiumhydroxid, Antimonoxid, Borverbindungen und Halogenverbindungen. Prinzipiell haben alle Halogene eine Flammschutzwirkung, wobei die Wirksamkeit in der Reihenfolge $F < Cl < Br < I$ zunimmt. Praktische Bedeutung haben lediglich Chlor- und Bromverbindungen, da deren Zersetzungscharakteristika am Besten mit den Anforderungen eines FSM übereinstimmen. Jodverbindungen zersetzen sich aufgrund der zu geringen Bindungsenergie zu schnell, Fluorverbindungen sind zu stabil [Zier, 1991; Drohmann, 2001].

Das Flammschutzmittel soll vor allem möglichst preiswert sein und schon in geringen Zusatzmengen den gewünschten Brandschutz erbringen. Die mechanischen, physikalischen, optischen und elektrischen Eigenschaften des Kunststoffes sollen idealer Weise wenig beeinflusst werden [Zier, 1991]. Der Bedarf an Flammschutzmitteln im Jahr 1992 lag weltweit bei ca. 150.000 Tonnen [de Wit, 2002].

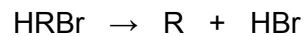
1.2. Bromierte Flammschutzmittel

Bromierte Flammschutzmittel bilden eine breite und diversifizierte Gruppe (ca. 75 Substanzen). Sie gehören hierbei zu den wirksamsten Substanzen, da der Eingriff durch eine chemische Reaktion in der Flamme stattfindet. Die wichtigsten Vertreter sind polybromierte Diphenylether (PBDEs), Tetrabrombisphenol A (TBBPA) und Hexabromcyclododecan (HBCD) [Fisk et al., 2003]. TBBPA findet seine Hauptanwendung als reaktives FSM in Epoxydharzen, die vor allem in Leiterplatten eine wesentliche Bedeutung haben. Unter anderem findet sich TBBPA auch als additiver Einsatz in ABS-Gehäusen von Elektro-/Elektronikgeräten. Es ist das weltweit meistverwendete bromierte

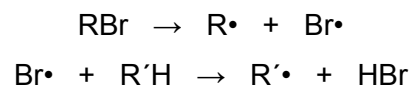
Flammschutzmittel. HBCD wird in flammgeschützten Styrolschäumen (EPS, XPS) im Bau- und Verpackungssektor eingesetzt. HBCD und DecaBDE kommen aber auch in flammgeschutzausgerüsteten Deckbeschichtungen brandgeschützter Textilien zum Einsatz [BSEF, 2007]. Im Jahr 2000 wurden weltweit 38 % der rund 5 Millionen Tonnen Brom für die Herstellung von polybromierten Flammschutzmitteln verwendet [Birnbaum und Staskal, 2004].

Die Wirkungsweise in der Flamme lässt sich wie folgt beschreiben [Jenkner, 1983; Cullis, 1988]:

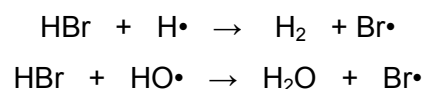
a) Man unterscheidet bromierte Flammschutzmittel, die selbst Wasserstoff tragen und solche, die keinen tragen, wie etwa Decabromdiphenylether. Die erste Gruppe spaltet bei der Zersetzungstemperatur des Kunststoffes direkt Halogenwasserstoff ab (R = organischer Rest des Flammschutzmittels, Br = Brom)



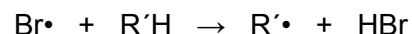
b) Flammschutzmittel, die selbst keinen Wasserstoff beinhalten spalten zunächst ein Halogenatom ab, das dann mit dem Kunststoff reagiert, wobei sich wiederum Bromwasserstoff bildet (R' = organischer Rest des Kunststoffes):



c) Der jeweils entstehende Bromwasserstoff fängt die bei der Verbrennung entstehenden hochreaktiven H• - und HO• - Radikale ab:



d) Die Radikalkette wird abgebrochen. Der Bromwasserstoff wird immer wieder durch Reaktion mit Polymermolekülen zurückgebildet:



Durch stetige Bildung von Bromwasserstoff werden laufend die hochreaktiven H• - und HO• - Radikale durch die weniger reaktiven Bromradikale ersetzt. Der exotherm verlaufende Verbrennungsprozess wird gehemmt, der Kunststoff und die ihn umgebende Gas-

Atmosphäre werden abgekühlt. So wird die Brandentwicklung reduziert oder im Entstehungsstadium abgebrochen.

1.3. Polybromierte Diphenylether

Die polybromierten Diphenylether werden als additives Flammschutzmittel benutzt. Ihre kommerzielle Produktion und industrielle Verwendung begann ab ca. 1960. Sie sind dabei nicht chemisch an die Polymere gebunden, sondern Additive. Um einen wirksamen Schutz zu gewähren, reichen meist schon kleinere Mengen von bromierten FSM aus. In Polyurethanschäumen beträgt der Anteil an bromierten FSM aber dennoch bis zu 30 % der Gesamtmasse. Die genannten Einsatzgebiete lassen eine Exposition des Verbrauchers vermuten [WHO/ICPS, 1994].

Chemisch sind die bromierten Diphenylether durch ein etherverbrücktes Diphenyl-Grundgerüst charakterisiert. Dessen Kongeneren unterscheiden sich durch Anzahl und Position der Bromsubstituenten am Phenylring. Die 209 möglichen Kongeneren werden in Analogie zu der PCB- Nomenklatur von Ballschmiter und Zell (1980) als BDE mit einer Nummer (IUPAC-Nummer) benannt. Anhang A zeigt eine Tabelle mit den einzelnen der insgesamt 209 Kongeneren und ihren IUPAC-Nummern [Fiedler, 2003]. Theoretisch kann diese Zahl von Kongeneren direkt durch Bromierung von Diphenyloxid erzeugt werden. Tabelle 1 zeigt die Zahl der Bromatome im Molekül, die Formel, die Zahl der Kongeneren, die IUPAC-Nummer und das Molekulargewicht. Die allgemeine Strukturformel ist in Abb. 1 dargestellt [WHO/ICPS, 1994].

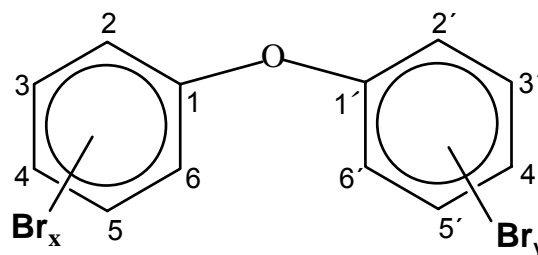


Abb. 1: Die allgemeine Strukturformel der polybromierten Diphenylether (PBDEs) mit systematischer Nummerierung der Substituenten nach IUPAC.

Tabelle 1: Zahl der Bromatome im Molekül, Formel, Zahl der Kongeneren, IUPAC-Nummer und Molekulargewicht.

Zahl Bromatom(e)	Formel	Zahl der Kongeneren BDEs	IUPAC- Nummer	Molekular- gewicht
1	$C_{12}H_9Br_1O$	3	1 - 3	249,11
2	$C_{12}H_8Br_2O$	12	4 - 15	328,02
3	$C_{12}H_7Br_3O$	24	16 - 39	407,1
4	$C_{12}H_6Br_4O$	42	40 - 81	485,82
5	$C_{12}H_5Br_5O$	46	82 - 127	564,75
6	$C_{12}H_4Br_6O$	42	128 - 169	643,62
7	$C_{12}H_3Br_7O$	24	170 - 193	722,3
8	$C_{12}H_2Br_8O$	12	194 - 205	801,47
9	$C_{12}HBr_9O$	3	206 - 208	880,37
10	$C_{12}Br_{10}O$	1	209	959,22

Die technischen Produkte sind Gemische aus mehreren Einzelverbindungen unterschiedlichen Bromierungsgrades, und der Name des technischen Produktes charakterisiert den mittleren Bromierungsgrad der enthaltenen Einzelverbindungen. Tabelle 2 zeigt die Gewichtsanteile der Einzelverbindungen unterschiedlichem Bromierungsgrades [WHO/ICPS, 1994].

Tabelle 2: Gewichtsanteile der Einzelverbindungen unterschiedlichem Bromierungsgrades in technischen Produkten.

Kongeneren (%)	technische Produkte		
	PentaBDE	OctaBDE	DecaBDE
Tetra	24-38		
Penta	50-60		
Hexa	4-8	10-12	
Hepta		44	
Octa		31-35	
Nona		10-11	< 1
Deca		< 3	97-98

Drei kommerzielle Produkte werden technisch eingesetzt: Pentabromdiphenylether (PentaBDE) mit einem Weltmarktbedarf im Jahr 2001 von ca. 7.500 Tonnen/Jahr. Octabromdiphenylether (OctaBDE) mit einer weltweiten Einsatzmenge von ca. 3.800 Tonnen/Jahr und das mit 56.000 Tonnen/Jahr mengenmäßige Hauptprodukt Decabromdiphenylether (DecaBDE) [Hites, 2004].

In dem technisch eingesetzten Pentabromdiphenylether sind die Haupt-Kongeneren 2,2',4,4' - Tetrabromdiphenylether (BDE 47), 2,2',4,4',5 - Pentabromdiphenylether (BDE 99) und 2,2',4,4',5,5' - Hexabromdiphenylether (BDE 153) enthalten. Die kommerziellen Namen sind: DE-71™, Bromkal 70-5 DE, FR 1205/1215, Bromkal 70, Bromkal G1 und DE-60 F (Mischung aus 85 % PentaBDE und 15 % aromatisches Phosphat) [WHO/ICPS, 1994]. Die kommerziellen PentaBDE Produkte wurden in Textilien, in Polyurethanschäumen für Möbel, Matratzen, beim Auspolstern von Teppichen und Automobilsitzen benutzt [de Wit, 2002].

Das Haupt-Kongener des technischen Produkts Octabromdiphenylether (OctaBDE) ist 2,2',3,4,4',5',6 - Heptabromdiphenylether (BDE 183). Die kommerziellen Namen sind: Bromkal 79-8 DE, DE-79™, FR 143, Tardex 80, FR 1208, Adine 404 und Saytex 111 [WHO/ICPS, 1994]. Die kommerziellen OctaBDE-Produkte wurden in Polycarbonat, Thermostaten und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat (ABS) Kunststoffen benutzt [de Wit, 2002].

Die kommerziellen Namen für die Decabromdiphenylether-Mischungen sind: FR-300 BA, DE-83-RTM, Sayrex 102, Saytex 102E, FR-1210, Adine 505, AFR 1021, Berkflam B10E, BR55N, Bromkal 81, Bromkal 82-ODE, Bromkal 83-10 DE, Caliban F/R-P 39P, Caliban F/R-P 44, Chemflam 011, DE 83™, DP 10F, EB 10FP, EBR 700, Flame Cut, BR 100, FR 300BA, FR P-39, FRP 53, FR-PE, FR-PE(H), Planelon DB100, Tardex 100, NC-1085, HFO-102, Hexcel PF1, Phoscon Br-250, NCI-C55287, Caliban-F/R-P-44 (Mischung von BDE209 und Antimonoxid) und F/RP-53 (Mischung mit 60 % BDE 209, Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium-Salz und ein Acrylbinder) [WHO/ICPS, 1994]. Die kommerziellen DecaBDE-Produkte wurden meistens in synthetischen Materialien (Kunststoffen) wie Platinen aus Polyester und in bestimmten Textilien benutzt [de Wit, 2002].

Die wichtigsten Firmen, die polybromierte Diphenylether herstellen, sind: Albemarle (Filialen Vereinigte Staaten, Frankreich, Belgien, Großbritannien, Deutschland, Österreich, Jordanien und Japan), Chemtura (Vereinigte Staaten und Großbritannien) und ICL Industrial Products (Israel, Vereinigte Staaten, die Niederlande und China) [BSEF, 2007]. Tabelle 3 zeigt allgemeine Informationen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der drei kommerziellen Mischungen.

Tabelle 3: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der 3 kommerziellen Mischungen.

Eigenschaft	PentaBDE	OctaBDE	DecaBDE
Molekulargewicht	Mischung	Mischung	959,22
Farbe	hell, bernsteingelb bis hellgelb	weiß	weiß
Aggregatzustand ^a	hoch viskose Flüssigkeit	pulverförmig	pulverförmig
Schmelzpunkt ^a	-7 bis -3 °C	200 (167-257) °C 79-87 °C 170-220 °C	290-306 °C
Siedepunkt	Zersetzung >300 °C (beginnt bei über 200 °C) ^a	Zersetzung bei > 330 °C (kommerziell) ^b	Zersetzung bei >320, >400 und 425 °C ^a
Dichte (g/mL) ^a	2,28 bei 25°C	2,76	3,0; 3,25 bei 20°C
Geruch ^a	organischer Geruch	matt, schwach	geruchlos
Löslichkeit (bei 25°C):			
a) Wasser	13,3 µg/L ^c	0,5 µg/L ^b	< 0,1 µg/L ^d
b) organische Lösemittel ^a	Methanol 10 g/L Lösbar in: Chloroform, Benzen, Toluol, Aceton, Methylenchlorid	Aceton 20 g/L Benzen 200 g/L Methanol 2 g/L Methylenchlorid 110 g/L Toluol 190 g/L	Aceton 0,5; 1,0 g/L Benzen 1,0; 4,8 g/L Chlorobenzen 6,0 g/L Methylenbromid 4,2 g/L Toluol 2g/L
Log K _{OW}	6,57 ^c	6,29 ^b	6,27 ^d
Dampfdruck	4,69 x 10 ⁻⁵ Pa ^c	6,59 x 10 ⁻⁵ Pa ^b bei 21 °C	4,63 x 10 ⁻⁶ Pa ^d

a WHO/IPCS (1994)

b EU, Risk Assessment Report vol. 16 (2003)

c EU, Risk Assessment Report vol. 5 (2001)

d EU, Risk Assessment Report vol 17 (2002)

1.4. Toxikologie

Die meisten Informationen zur Toxikologie stützen sich hauptsächlich auf die Risikobewertung im Rahmen der Europäischen Union (Risk Assessment Reports): EU Risk Assessment Report Diphenyl ether, pentabromo derivative, 2001; EU Risk Assessment Report *bis* (pentabromodiphenyl) ether, 2002 und EU Risk Assessment Report Diphenyl ether, octabromo derivative, 2003.

In der Risikobewertung sind die toxikologischen Eigenschaften der drei kommerziellen Produkte (PentaBDE, OctaBDE und DecaBDE) zusammengefasst. PBDEs haben strukturelle Ähnlichkeiten mit polychlorierten Biphenylen (PCBs) sowie den polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDDs) und Dibenzofuranen (PCDFs) und zeigen auch ähnliche Eigenschaften bezüglich ihrer Toxizität.

Die meisten toxikologischen Arbeiten wurden mit kommerziellen Produkten durchgeführt. Da der Gehalt der entsprechenden Kongeneren und Isomeren stark unterschiedlich sein kann, ist eine Aussage über kongenerspezifische Wirkungen nur schwer möglich. Die meisten Informationen stammen aus Tierversuchen. Daten über direkte Auswirkungen am Menschen sind rar und liegen hauptsächlich für die DecaBDE-Mischung vor. DecaBDE wird vom Körper absorbiert und verteilt sich im Blut und Fettgewebe. So wurde BDE 209, das Haupt-Kongener des technischen Produktes, im Blut von exponierten Arbeitern aus der Elektronikbranche nachgewiesen. Mit 6,8 bzw. 14 Tagen ist für die mit BDE 209 im Blut exponierten Arbeitern ermittelte Eliminationshalbwertszeit im Vergleich zu den niederbromierten Kongeneren besonders kurz (Eliminationshalbwertszeiten für die NonaBDE liegen zwischen 17 – 85 Tagen, für die OctaBDE zwischen 62 - 84 Tagen, für das HeptaBDE 183 bei 110 Tagen, 680 Tagen für BDE 153 und 270 Tagen für BDE 154). Offenbar werden mit steigendem Bromierungsgrad die Eliminationshalbwertszeiten kürzer.

In zahlreichen Arbeiten an Bakterien und Pilzen sowie an Säugetierzellen konnte gezeigt werden, dass PentaBDE, OctaBDE und DecaBDE keine Zellmutagene sind. Daten über Karzinogenität von PentaBDE und OctaBDE liegen bisher nicht vor. Als Hinweis auf Karzinogenität wurde nach Exposition mit DecaBDE sowohl an Mäusen als auch an Ratten das gehäufte Auftreten von neoplastischen Nodula der Leber beobachtet. Bei Mäusen wurde außerdem eine höhere Inzidenz an Schilddrüsentumoren gezeigt. Besonderes zu erwähnen ist die Strukturähnlichkeit der einzelnen Metaboliten der PBDEs mit den Schilddrüsenhormonen Thyroxin (T4) und Triiodthyronin (T3), die eine sehr hohe Affinität zum Schilddrüsentransportprotein Trasthyretin aufweisen [Meerts et al., 2000; McDonald, 2002].

1.5. Die polybromierten Diphenylether in der Umwelt und im Menschen

De Carlo (1979) findet zum ersten Mal polybromierte Diphenylether in einer Umweltprobe. BDE 209 wurde in Boden und Klärschlamm in der Umgebung einer BDE-Fabrik in den Vereinigten Staaten von Amerika gemessen. Zwei Jahre später finden Anderson und Blomkist (1981) BDEs in Proben des Flusses Viskan in Schweden. Jansson et al. sind 1987 zum ersten Mal davon ausgegangen, dass die polybromierten Diphenylether Fremdstoffe sind, die man weltweit nachweisen kann.

In der Umwelt ist es möglich, die polybromierten Diphenylether nachzuweisen: in der Atmosphäre, im Boden, im Wasser, im Sediment sowie in aquatischen Biota, Fisch, Fleisch und Eiern. Auch innerhalb der aquatischen Nahrungskette ist ein kontinuierlicher Anstieg der gespeicherten BDE-Gehalte über die Trophiestufen zu beobachten [de Wit, 2002].

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von BDEs wurden in der Arbeit von Wania und Dugani (2003) bereits zusammengefasst und zeigen Ähnlichkeiten der BDEs mit anderen persistenten organischen Schadstoffen (POPs), welche in den Stockholmer und UN ECE POPs Konventionen geregelt sind. Verschiedene Modelle des globalen Ferntransports ergaben, dass die Tetra- und Pentabromierten Diphenylether vergleichbare Akkumulationspotenziale in der Arktis aufweisen, wie die hexa- und heptachlorierten Biphenyle.

Der Nachweis von PBDEs in humanen Proben, z.B. Frauenmilch und Fettgewebe, wurde bereits vor mehr als 15 Jahren durch die Arbeiten von Krüger (1988) und Stanley et al. (1991) erbracht. Exponentiell ansteigende PBDE-Gehalte in humaner Milch schwedischer Frauen mit einer Verdopplung alle 5 Jahre wurden zwischen 1972 und 1997 retrospektiv in einer Arbeit von Meironyte et al. (1999) festgestellt. Derzeit wird von den höchsten Gesamt-PBDE-Gehalten in Humanproben aus den Vereinigten Staaten von Amerika und Kanada berichtet. Mit durchschnittlichen Gehalten zwischen 6,2 bis 419 ng/g Milchfett liegen die Werte aus den Vereinigten Staaten um den Faktor 10 bis 100 über dem in Europa ermittelten PBDE-Niveau [Schechter et al., 2003 und Ryan et al., 2004]. In Deutschland lag der Mittelwert der Summe von 9 Kongeneren (BDE 28, 47, 66, 99, 100, 153, 154, 183 und BDE 209) bei 2,49 ng/g Milchfett. Die Reihenfolge der Belastung in der Probe ordnet sich mit BDE 47 > 153 > 99 > 100 und ist in den meisten europäischen Ländern identisch, was auf ähnliche Expositionsquellen hinweist [Vieth et al. 2005]. In den Vereinigten Staaten ist auf Grund der veränderten Reihenfolge der Haupt-Kongeneren BDE 47 > 99 > 100 > 153 anzunehmen, dass sich die Expositionsquelle von den europäischen unterscheidet [Schechter et al., 2003].

Aufgrund der großen Konzentration von BDEs in durchschnittlichen Haushalten ist davon auszugehen, dass die benutzten Produkte eine erhebliche Belastung für den Menschen darstellten [de Boer et al., 1998]. Bocio et al. (2003) vertreten die Ansicht, dass die Akkumulation von BDEs im Menschen überwiegend durch kontaminierte Nahrungsmittel erfolgt. BDEs sind ähnlich in der Struktur wie polychlorierte Biphenyle (PCBs), welche bereits durch die Nahrungsmittelaufnahme akkumuliert sind [Jensen et al., 2001]. Einige aktuelle Arbeiten gehen von einer möglichen Kontamination, hauptsächlich von Kindern, durch BDEs über den Hausstaub aus [Stapleton et al. 2005; Wilford, et al. 2005]. Dabei zeigen die Arbeiten auch eine Kontamination durch Einatmen der Umgebungsluft, auch in Flugzeugen [Gerecke, 2007] und Autos [Gearhart und Posselt, 2006].

1.6. Regulative Maßnahmen

Um aus Vorsorgegründen die Exposition der Umwelt einschließlich des Menschen gegenüber den bromierten Flammschutzmitteln zu minimieren, wurden in der Zwischenzeit regulative Maßnahmen getroffen. Diese betreffen die Produkte Penta- und Octabromdiphenylether sowohl aufgrund ihrer im Vergleich zum DecaBDE größeren toxischen Relevanz als auch wegen ihres größeren Bioakkumulationspotentials. In Deutschland schreibt die „Siebte Verordnung zur Änderung Chemikalienrechtlicher Verordnungen“ vor, dass ab dem 15.08.2004 das in Verkehr bringen und Verwenden von Stoffen und Produkten verboten ist, die mehr als 0,1 % Pentabromdiphenylether oder Octabromdiphenylether enthalten [Bundesgesetzblatt, 2003]. Dem Verbot liegt eine Richtlinie der Europäischen Union zu Grunde [Europäische Union, RL 2003/11/EC]. Zusätzlich sieht die Ergänzung zur WEEE-Richtlinie (Waste Electrical and Electronic Equipment) unter anderem eine Substitution polybromierter Flammschutzmittel in elektronischen Produkten ab Anfang 2008 vor [Europäische Union, RL 2003/108/EC].

Ähnliche Verbote von PentaBDE- und OctaBDE-Mischungen sind seit dem 1. Januar 2006 in verschiedenen Bundesstaaten der Vereinigten Staaten (Kalifornien, Washington und Oregon) in Kraft getreten [Gouin et al., 2005]. Nach der Produktionseinstellung von PentaBDE und OctaBDE in Europa stellte auch die Firma Great Lakes Chemicals (seit 2005 Chemtura) die Produktion dieser Chemikalien Ende des Jahres 2004 in Nordamerika ein. Kanada arbeitet derzeit an einer Risikobewertung der drei technischen PBDE-Produkte.

Die europäische Risikobewertung von DecaBDE wurde im Jahr 2002 beendet (EU Risk Assessment Report *bis* (pentabromodiphenyl) ether, 2002). Dennoch bleiben Bedenken über DecaBDE. Es werden noch weitere Arbeiten benötigt, um bestehende Forschungslücken zu füllen. Ein US-Bundesstaat wird auf Grundlage der Resultate eines Risikomanagements das Gesetz über das Verbot von DecaBDE ab 1. Januar 2008 einführen. Bei erfolgreicher Anwendung wird dieses Gesetz voraussichtlich in den restlichen US-Bundesstaaten übernommen [de Wit, 2006].

1.7. Die polybromierten Dibenzofurane

Chemisch gesehen sind die PBDFs als tricyclische aromatische Ether charakterisiert. Durch unterschiedliche Anordnungen der eins- bis acht- Bromatome am Grundgerüst existieren 135 mögliche Kongeneren. Die Anzahl von Bromatomen und ihre Position im Molekül sind entscheidend für die toxikologische Wirksamkeit von jedem Kongener. Analog zu den chlorierten Verbindungen besitzen die 2,3,7,8-substituierten Kongeneren die höchste

Toxizität. Tabelle 4 beinhaltet Informationen über die polybromierten Dibenzofurane. Die allgemeine Strukturformel ist in Abb. 2 dargestellt [WHO/ICPS, 1998]:

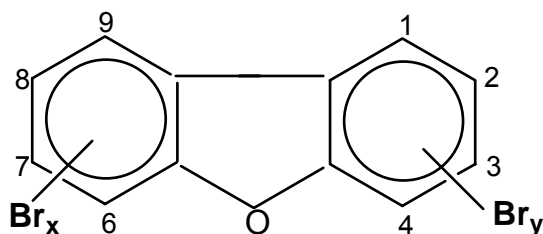


Abb. 2: Allgemeine Strukturformel der polybromierten Dibenzofurane (PBDFs) mit systematischer Nummerierung der Substituenten nach IUPAC.

Tabelle 4: Zahl der Bromatome im Molekül, Formel, Zahl der Kongeneren, Zahl der 2,3,7,8 Kongeneren und das Molekulargewicht.

Zahl Bromatom(e)	Formel	Zahl der Kongeneren PBDFs	Zahl der 2,3,7,8 Kongeneren	Molekular- gewicht
0	$C_{12}H_8O$	0	0	168,06
1	$C_{12}H_7Br_1O$	4	0	245,97
2	$C_{12}H_6Br_2O$	16	0	325,88
3	$C_{12}H_5Br_3O$	28	0	403,79
4	$C_{12}H_4Br_4O$	38	1	483,69
5	$C_{12}H_3Br_5O$	28	2	561,60
6	$C_{12}H_2Br_6O$	16	4	641,51
7	$C_{12}H_1Br_7O$	4	2	719,42
8	$C_{12}Br_8O$	1	1	799,33

Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) publizierte ein Dokument (Environmental Health Criteria 205, EHC205, 1998) in Bezug auf die polybromierten Dibenzo-p-dioxine (PBDDs) und Dibenzofurane (PBDFs). Das Dokument EHC205 beinhaltet wichtige Informationen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften, Formationen und Quellen, Kinetik und Toxikologie für PBDDs/PBDFs [WHO/IPCS, 1998].

Die polybromierten Dibenzofurane (PBDFs) kommen aus natürlichen Quellen in der Umwelt nicht vor und sie werden nicht kommerziell hergestellt [Mennear und Lee, 1994]. Sie werden jedoch bei einigen Prozessen als unerwünschte Nebenprodukte gebildet. Die thermische Zersetzung von bestimmten bromierten Flammschutzmitteln ist ebenfalls eine

Quelle für polybromierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane [Buser, 1986; Zier, 1991], wobei insbesondere bei der Thermolyse von PBDEs eine hohe Ausbeute an Dioxinen und Furanen erzielt wurde. Optimale Bildungstemperaturen liegen im Bereich zwischen 400 und 600 °C [Clausen et al., 1987]. Watanabe und Tatsukawa (1987) und Eriksson et al. (2001) haben die PBDFs als Nebenprodukte der Photolyse von PBDEs entdeckt. Milano et al. (1992) zeigen die mögliche Formation von Dibenzofuranen bei photochemischem Abbau von Monobromdiphenylether (BDE 3) unter dem Einfluss von Wasserstoff. Hanari et al. (2006) wiesen die PBDFs als Verunreinigungen in kommerziellen polybromierten Diphenylether Produkten nach. Vor Kurzem haben Raff und Hites (2007) die Bildung von Dibenzofuran und 2-Monobromdibenzofuran bei der Photolyse von MonoBDE 3 und DiBDE 7 in der Gasphase beobachtet. Sie vermuten, dass die Bildung von PBDFs über die Reaktion mit *ortho* Bromatomen abläuft.

Die Bildung von PBDFs aus PBDEs nach Lichteinstrahlung ist mechanistisch gesehen nur eine intramolekulare Eliminierung von HBr, H₂ oder von elementarem Brom (Abb. 3 - A, B, C). Die Reaktionen hieraus sind: Dehydrobromierung, Dehydrierung und Debromierung. Voraussetzung für die Dehydrierung ist das Vorhandensein zweier *ortho*-Wasserstoffatome [Kuch et al., 2005].

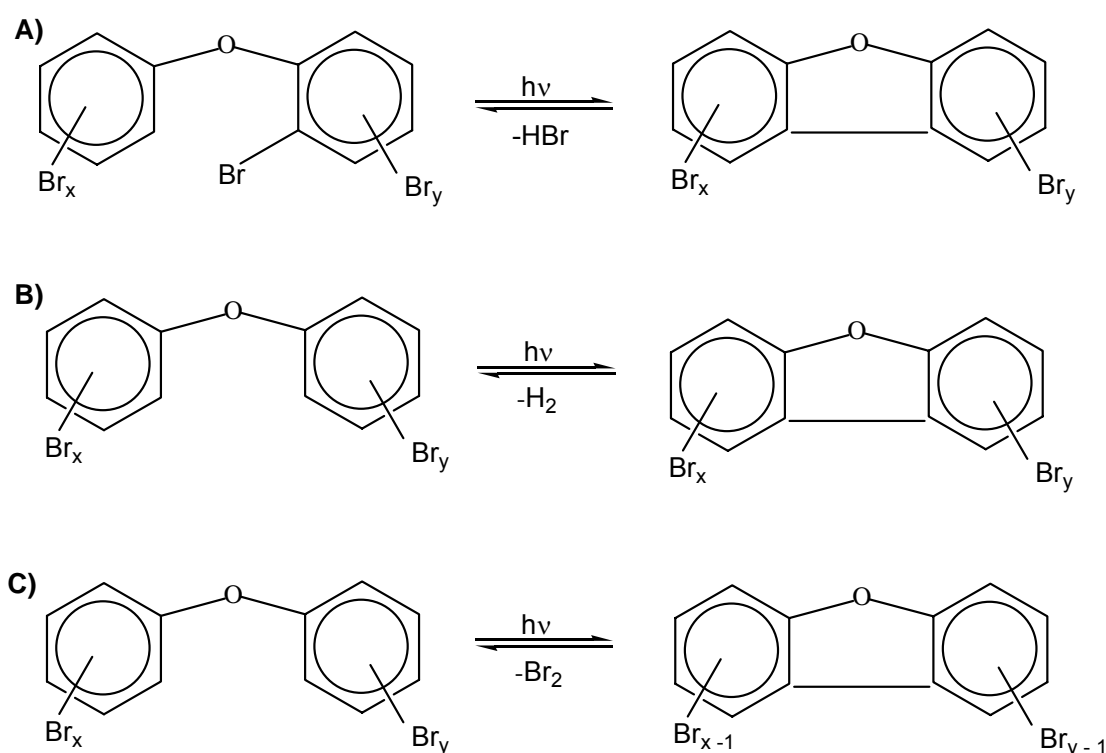


Abb. 3: Die Bildung von PBDFs ab PBDEs nach Lichteinstrahlung: Dehydrobromierung (A), Dehydrierung (B) und Debromierung (C).

Aufgrund der Komplexität der analytischen Prozeduren ist es möglich, nur eine kleine Anzahl von PBDFs zu charakterisieren. Tabelle 5 zeigt allgemeine Informationen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften einiger polybromierten Dibenzofurane [WHO/ICPS, 1998].

Tabelle 5: PBDFs Kongeneren und deren physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Kongener	Anschein	Schmelzpunkt (°C)
1,2,8 - TriBDF	farblos	144-148
2,3,8 - TriBDF	prismatische-Kristalle	
1,2,7,8 - TetraBDF	farblos, Kristallnadeln	240,5 - 242
2,3,7,8 - TetraBDF	farblos, Kristallnadeln	301 - 302

PBDDs/PBDFs besitzen ein höheres Molekulargewicht als seine vergleichbaren chlorierten Kongeneren, einen höheren Schmelzpunkt und eine niedrige Wasserlöslichkeit. Sie sind aber gewöhnlich in Fett, Öl und organischen Lösemitteln löslich. PBDDs/PBDFs haben einen sehr niedrigen Dampfdruck, bei Raumtemperatur werden sie meistens gebunden in Partikeln nachgewiesen. Tabelle 6 zeigt das Ergebnis einer vergleichenden toxikologischen Arbeit zwischen polybromierten und polychlorierten Kongeneren [WHO/ICPS, 1998].

Tabelle 6: Relatives Potenzial von PBDDs/PCDDs und PBDFs/PCDFs Kongeneren mit 2,3,7,8 tetrachloriertem Dibenzo-p-dioxin zur Bildung einer offenen Gaumenspalte einer Maus.

Kongener	Relatives Potenzial für die Öffnung der Gaumenspalte ^a	
	X = Br	X = Cl
Dibenzo-p-dioxin		
2,3,7,8 - TetraXDD	0,24	1
Dibenzofurane		
2,3,7,8 – TetraXDF	0,10	0,05
1,2,3,7,8 - PentaXDF	0,004	0,03
2,3,4,7,8 - PentaXDF	0,005	0,09

a = abgeleitet aus ED₅₀ - Werte in Gewichtsanteilen

PBDD/PBDFs werden photochemisch im Vergleich zu PCDD/PCDFs leichter abgebaut. Es sind sehr wenige Daten über den Transport und die Verteilung von

PBDD/PBDFs in der Umwelt verfügbar. Wegen der physikalischen und chemischen Eigenschaften sind Ähnlichkeiten mit PCDD/PCDFs vorstellbar. Daher werden sie höchstwahrscheinlich in kohlenstoffhaltigen oder in fettreichen Kompartimenten akkumuliert [WHO, 2003].

1.8. Photochemie

Als photochemische Reaktionen werden die Reaktionen bezeichnet, bei denen die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie nicht in Form von Wärme, sondern in Form von sichtbarem oder ultraviolettem Licht zugeführt wird. Die Reaktion wird durch die Sonne oder durch künstliche Strahlungsquellen initiiert. Für die chemische Reaktion nach Absorption des Lichtes hat sich der Begriff Photolyse oder direkte Photolyse etabliert, während die Reaktion mit reaktiven Spezies (z.B. mit OH-Radikalen) als indirekte Photolyse bezeichnet wird [Atkins, 2001], bzw. besser als Photochemie.

Das Grotthaus-Drapersche- Gesetz ist das erste Gesetz der Photochemie. Es sagt aus, dass in einem Molekül nur das absorbierte Licht eine effektive photochemische Änderung am Molekül produzieren kann [Finlayson –Pitts, Pitts Jr, 1986; Kopecky, 1992]. In diesem Fall ist das Licht die elektromagnetische Strahlung, die bei Absorption durch Atome oder Moleküle Elektronen aus deren energetisch niedriger liegenden besetzten Orbitalen in deren energetisch höher liegenden unbesetzten Orbitalen anhebt. Dieses ist durch elektromagnetische Strahlung im sichtbaren, nahen, und mittleren UV-Bereich sowie im nahen IR-Bereich möglich [Wöhrle et al, 1998].

Die elektromagnetische Strahlung wird durch ihre Wellenlänge (λ) und die Anzahl der Schwingungen pro Zeiteinheit (Frequenz (ν)) charakterisiert. Der Zusammenhang der Wellenlänge des absorbierten Lichts und der aufzuwendenden Energie, um ein Elektron auf ein unbesetztes höheres Orbital anzuheben, ist durch die Einstein-Bohr-Gleichung gegeben [Atkins, 2001]:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \approx \frac{1239,8}{\lambda} \times eV \quad (1.0)$$

wobei:

E = Energie

h = Plancksches Wirkungsquantum ($6,6262 \times 10^{-34}$ J s pro Quant)

c = Lichtgeschwindigkeit ($2,9979 \times 10^8$ m s⁻¹)

ν = Frequenz (Einheit = s⁻¹)

λ = Wellenlänge (Einheit = m)

Die Einstein-Bohr-Gleichung sagt aus: Findet zwischen zwei bestimmten Energieniveaus ein Übergang statt, wird die Energiedifferenz in Form eines Photons aufgenommen (abgegeben); dieses besitzt dann eine für den jeweiligen Übergang charakteristische Frequenz. Die Energiedifferenzen entsprechen den Elektronenzuständen in den Atomen und Molekülen [Perkampus, 1986]. Aufgrund der Energiebreite der elektronischen Niveaus entsteht ein Bandenspektrum. Die einzelnen Banden werden durch ihre Eigenschaften wie Lage, Intensität, Gestalt und Feinstruktur charakterisiert [Hesse et al., 1991].

1.8.1. Elektronenübergänge

Eine Klassifizierung der Elektronenübergänge (Banden) lässt sich mit Hilfe der beteiligten Molekülorbitale treffen. Aus besetzten bindenden σ - oder π -Orbitalen oder aus den nichtbindenden n -Orbitalen (einsame Elektronen-Paare) kann ein Elektron in die leeren, antibindenden π^* - oder σ^* - Orbitale angehoben werden [Hesse et al., 1991].

Die Unterscheidung von n -, σ - und π -Elektronen ergibt sich aus der Elektronendichteverteilung in den Molekülorbitalen. Die σ -Elektronen weisen eine um die Kernachse zentralsymmetrische Elektronendichteverteilung auf. Die π -Elektronen besitzen über mehrere Kerne delokalisierte bindende oder antibindende Molekülorbitale. n -Elektronen sind an Heteroatomen lokalisierte Atomorbitale oder Hybridorbitale, die nur in nichtbindendem Zustand existieren und ohne antibindendes Gegenstück sind.

Für die Elektronenübergänge gelten Auswahlregeln, die durch den Spin der Elektronen, die Symmetrieänderung beim Übergang, die Parität der Zustände bei symmetrischen Molekülen und die Kernabstände (Franck-Condon-Prinzip) bestimmt sind.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ - Übergänge sind die energiereichsten Elektronenübergänge. Sie werden vorwiegend im Vakuum-UV an gesättigten Kohlenwasserstoffen beobachtet. Höhere Homologe absorbieren langwelliger, da die σ -Elektronen von C-C-Bindungen weniger stark gebunden sind als jene für C-H-Bindungen. Da die Messung der Übergänge unter 190 nm nur mit aufwendigen Vakuum-Spektrometern ausgeführt werden können, spielen sie in der praktischen Analytik nur eine untergeordnete Rolle.

$n \rightarrow \sigma^*$ - Elektronenübergänge absorbieren schon langwelliger gegenüber den $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergängen. Die Wellenlänge hängt sowohl von den Bindungszuständen im Molekül als auch von der Elektronegativität der Heteroatome ab.

$n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergänge sind für die UV/VIS-Spektroskopie die wichtigsten Elektronenübergänge. Sie treten langwelliger auf und besitzen die höchsten Intensitäten (Übergangswahrscheinlichkeiten). Die Elektronen in π -Bindungen sind leichter anregbar als die in σ -Bindungen [Otto, 2000].

Abbildung 4 zeigt die Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergänge des UV/VIS-Bereiches des elektromagnetischen Spektrums. Strahlung verschiedener Wellenzahl kann unterschiedliche Bewegungen von Elektronen bzw. Molekülen anregen [Hesse et al., 2001].

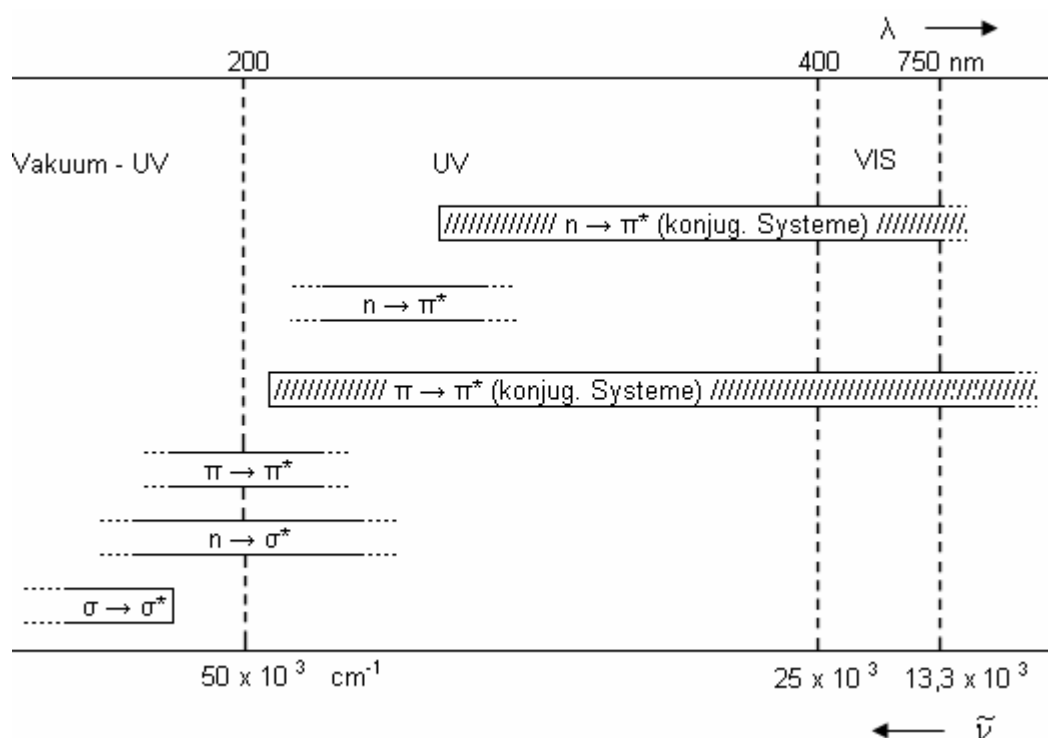


Abb. 4: Absorptionsbereiche der verschiedenen Elektronenübergänge.

1.8.2. Die Quantenausbeute

Durch die Absorption von Photonen nimmt ein Molekül die Energie auf, die es für eine bestimmte Reaktion benötigt. Nach dem Stark-Einsteinschen-Gesetz besteht der erste Schritt in einem photochemischen Prozess der Absorption eines Photons durch ein Molekül, wobei nicht jedes absorbierte Photon auch wirklich zu einer Reaktion führt. Vielmehr besteht auch die Möglichkeit, dass ein Molekül zwar ein Photon absorbiert, aber trotzdem nicht mit den Produkten reagiert. Es kann seine Anregungsenergie außer durch Dissoziation oder

Ionisierung noch auf viele andere Arten wieder abgeben. Die primäre Quantenausbeute ist die Zahl der reagierenden Moleküle pro absorbiertem Photon, sie kann aber auch auf die Zahl der Primärprodukte bezogen werden.

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl der umgesetzten Moleküle}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen}} \quad (2.0)$$

Das Primärprodukt einer Photonenabsorption kann den Prozess einleiten, der zur Bildung der endgültigen Produkte führt. In diesem Prozess, der auf ein einziges absorbiertes Photon zurückzuführen ist, können viele Reaktandenmoleküle verbraucht und viele Produktmoleküle gebildet werden. Als Gesamtquantenausbeute bezeichnet man die Zahl der pro absorbiertem Photon umgesetzten Reaktandenmoleküle oder die Zahl der gebildeten Produktmoleküle [Atkins, 2001].

1.8.3. Die Lichtabsorption

Das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz ist die mathematisch-physikalische Grundlage für die Lichtabsorptionsmessung im UV-VIS und IR in Gasen und Lösungen. Folgende Gleichung beschreibt dieses Gesetz für Flüssigkeiten [Perkampus, 1986; Silverstein et al, 1991]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \equiv A = \varepsilon_{\text{Flüssig}} \cdot b \cdot c \quad (3.0)$$

wobei:

I_0 = Intensität des in der Probe eintretenden monochromatischen Lichtes

I = Intensität des aus der Probe austretenden monochromatischen Lichtes

T = Durchlässigkeit (Transmittance)

A = Extinktion (Absorbance)

$\varepsilon_{\text{Flüssig}}$ = molare dekadische Extinktionskoeffizient (Einheit = $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für Flüssigproben mit der Konzentration c , in der Einheit M)

b = Schichtdicke der Probe (Einheit = cm)

c = Konzentration des lichtabsorbierenden Stoffes (Einheit = M = Mol/L)

Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ist eine stoffspezifische Größe, die von der Wellenzahl ($\tilde{\nu} = \text{cm}^{-1}$), der Wellenlänge oder von der Frequenz abhängt. Je größer der Extinktionskoeffizient, desto stärker ist die Absorption. Den funktionellen Zusammenhang zwischen Extinktionskoeffizient und Wellenlänge, bzw. Frequenz oder Wellenzahl, bezeichnet man als das Absorptionsspektrum einer Verbindung. Zur quantitativen Bewertung der Gesamtaborption einer Bande müssen die einzelnen Absorptionen bei den verschiedenen Wellenlängen aufsummiert werden, d.h., man berechnet das Integral, das der Fläche unter der Absorptionsbande entspricht [Wöhrle et al, 1998].

1.8.4. Photodehalogenierung

Halogenierte Aromaten sind meistens chemisch unreaktiv und haben eine sehr hohe Persistenz (Langlebigkeit) in der Umwelt. Die Photolyse spielt eine große Rolle für den Abbau dieser Substanzen in Wasser und auch in der Atmosphäre. Diesen Prozess nachzuvollziehen gestaltet sich als schwierig, da viele halogenierte Aromate eine minimale Absorption im Bereich des troposphärischen Sonnenspektrums ($>295 \text{ nm}$) haben und die meisten halogenierten aromatischen Verbindungen eine sehr niedrige Löslichkeit in Wasser besitzen. Aus diesem Grund ist ein Lösemittel als Modell (z.B. Methanol, Acetonitril-Wasser Gemische) für die Experimente zu benutzen. Die Produkte aus diesen Photolyseexperimenten können vom Lösemittel abhängen [Schutt und Bunce, 2004].

Die Photochemie von halogenierten Aromaten (Ar-X) wird seit 1960 erforscht. Die photochemische C-X Teilung hat viele Möglichkeiten für die Spaltung der Kohlenstoff – Halogen Bindungen. Die am Häufigsten beschriebene Abbaureaktion, die bei den Photolyseexperimenten beobachtet wurde, ist die reduktive Dehalogenierung oder Hydrodebromierung.

Die Hydrodebromierung entspricht formal einer nucleophilen Substitution (SN). Dabei werden aus den photochemisch halogenierten Aromaten in Anwesenheit von Protonendonatoren (z.B. aus dem Lösemittel) Halogenatome sukzessiv durch Wasserstoff unter Bildung von niederhalogenierten Kongeneren ersetzt. Der Abbau kann bis zum Grundgerüst des Diphenylethers bzw. Dibenzofurans erfolgen [Kuch et al., 2005].

Ahn et al (2006 a) beobachteten die reduktive Photodebromierung von DecaBDE durch das Mineral Birnessit im Tetrahydrofuran-Wasser Gemisch. Die Kongeneren von Nona- bis TetraBDEs wurden während der 24-stündigen Reaktion gebildet, einschließlich BDE 47 und BDE 99. Die experimentellen Bedingungen und Abbauprodukte bei der Photolyse von polybromierten Diphenylethern sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Verschiedene Arbeiten zeigen andere mögliche Wege für die Debromierung von polybromierten Diphenylethern, Rayne et al. (2003) zeigen in einer Arbeit den anaeroben mikrobiellen Abbau von 4,4'-Dibromdiphenylether (BDE 15) in einem Bioreaktor. Das Ergebnis ist die Debromierung von BDE 15 über MonoBDE 3 zu Diphenylether. BDE 15 wird als Modell für höher bromierte Analoge genutzt wie z.B. die in der Umwelt weit verbreiteten Tetra- bis HexaBDEs, die eine signifikante Rolle im Abbau spielen. Mit Hilfe dieses Modells kann der signifikante Unterschied der PBDE Kongenerenmuster von den kommerziellen Mischungen in einigen Umweltkompartimenten erklärt werden.

Stapleton et al. (2004) beobachteten die Debromierung von DecaBDE in jugendlichen Karpfen (*Cyprinus carpio*) in Fütterungsexperimenten. Das Ergebnis zeigt, dass DecaBDE bis Hexa- und PentaBDEs debromiert wird. In diesem Fall sind die Kongenerenmuster ähnlich den PentaBDE der kommerziellen Mischung. Unter Berücksichtigung des hohen Niveaus von DecaBDE in der Umwelt ist es denkbar, dass nach einiger Zeit Hexa- und PentaBDEs gebildet werden. Aus diesem Grund ist das Verbot der kommerziellen PentaBDE Mischung nur sinnvoll, wenn auch die Nutzung von DecaBDE vermieden wird.

In einer anderen Arbeit von Stapleton et al. (2006), wurde die Debromierung von DecaBDE bei jugendlichen Regenbogenforellen und Karpfen in vivo und in vitro beobachtet. In vivo ergibt sich für die beiden Fischarten, dass die Möglichkeit besteht, DecaBDE zu debromieren. Aber sie unterscheiden sich im Maß und in der Geschwindigkeitskonstante. In vitro wurden die Nona- bis OctaBDE-Kongeneren in der Regenbogenforelle produziert, während bei der Debromierung im Karpfen Nona- bis HexaBDE-Kongeneren beobachtet wurden. Diese Ergebnisse beweisen, dass die Geschwindigkeitskonstanten unterschiedlich sind.

Thuresson et al. (2006) deuten durch die Beobachtung der Lebensdauer verschiedener Kongeneren im humanem Blut an, dass die Debromierung von DecaBDE im Menschen möglich ist. Stapleton et al. (2006) zeigen eine Biotransformation von DecaBDE zu HexaBDE, mit einer Geschwindigkeitskonstante, die kleiner ist als diejenige, die bei einer früheren Arbeit mit Fischen beobachtet wurde.

Eine weitere mögliche Abbaureaktion der PBDE unter photolytischen Bedingungen ist die Spaltung der Etherbrückenfunktion. Diese Etherspaltung führt zu polybromierten Brombenzolen und ist im Prinzip als Umkehrreaktion der Diphenyletherbildung anzusehen. Eine Phenolether-Umlagerung führt zur Bildung von *ortho*-Hydroxybiphenylen und kann einen weiteren Ausgangspunkt für die Bildung von PBDFs oder für die Bildung von Brombenzolen durch den oxidativen Abbau eines Ringsystems darstellen [Kuch et al., 2005].

Tabelle 7: Versuchsbedingungen und Abbauprodukte bei der Photolyse von polybromierten Diphenylethern.

Autor	photolysierte PBDEs	Lösemittel	Lampe	Abbauprodukte
Watanabe u. Tatsukawa (1987)	BDE 209	Hexan	Hg-Lampe (254 nm), Sonnenlicht	PBDEs, PBDFs
Sellström et al. (1998)	BDE 209	Toluol, Kieselgel, Sand, Sediment, Boden	Hg-Lampe Philips TLK 40W / 09N	Nona- bis HexaBDEs
Tysklind et al. (2001)	BDE 209	Toluol, Kieselgel, Sand, Sediment, Boden	Hg-Lampe Philips TLK 40W / 09N	Nona- bis HexaBDEs
Ohta et al. (2001)	BDE 209	Toluol/Ethanol/Wasser (1:3:6)	Glühlampe, Hg-Lampe (245 nm)	PBDEs
Olsman et al. (2002)	BDE 209	Toluol	Philips TL20W / 12RS	Nona- bis PentaBDEs
Barcellos da Rosa et al. (2003)	BDE 209	Toluol	Philips Xe-XOP7 (>290 nm)	Nona- bis HexaBDEs
Hua et al. (2003)	BDE 209	Hydratisierte Oberflächen, Huminsäure	Rayonet RPR 3000/3500Å Sonnenlicht	OctaBDEs NonaBDEs
Bezares-Cruz et al. (2004)	BDE 209	Hexan	Sonnenlicht	Nona- bis TriBDEs

Autor	photolysierte PBDEs	Lösemittel	Lampe	Abbauprodukte
Söderström et al. (2004)	BDE 209	Toluol, Kieselgel, Sand, Sediment, Boden	Philips TLK 40W / 09N	Nona- bis TriBDEs Teilweise PBDFs
Ahn et al. (2006 b)	BDE 209	Tonerde Mineralien, Metalloxide, Sediment	Rayonet RPR-100 (300 – 400 nm) Sonnenlicht	Nona- bis TriBDEs
Gama et al. (2007)	BDE 209	Tetrahydrofuran Methanol/Wasser	UVA-340 (295 – 365 nm)	Nona- bis HexaBDEs
Herrmann et al. (2003)	BDE-17, 28, 47, 66, 77, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 209	Toluol	Tageslicht im Labor	starker Abbau von BDE209
Eriksson et al. (2004)	BDE- 47, 77, 99,138 183,203,209	Methanol/ Wasser (80:20)	Philips TL 20W/09N (> 290 nm)	Nona- bis DiBDEs PBDFs
Kuivikko et al. (2007)	BDE – 47, 99, 209	Isooctan	Sonnenlicht	PBDEs
Zeng (2007)	BDE – 99, 100, 184, 209	Isooctan	Rayonet RPR-100 (250 nm)	Nona- bis DiBDEs
Peterman (2003)	Mono bis HeptaBDE	Lipid	Sonnenlicht	Hexa- bis TriBDEs

Autor	photolysierte PBDEs	Lösemittel	Lampe	Abbauprodukte
Zetzsch et al. (2004)	BDE 153	Tetrahydrofuran	Osram Xe-Lampe 1000W Philips TL-12 40W	Penta- bis MonoBDES
Sánchez-Prado et al. (2005)	PentaMix DE-71™	Wasser	Hg-Lampe (8-10 W, 254 nm)	Penta- bis MonoBDEs
Sánchez-Prado et al. (2006)	BDE – 47, 99, 100, 153, 154	Wasser	Sonnenlicht, Photosimulator (NXe 1500B)	Penta- bis MonoBDEs TriBDF
Rayne et al. (2003)	BDE 15	Methanol, Acetonitril, Wasser/Acetonitril (1:1)	Rayonet RPR 100 (300 nm)	Diphenylether
Milano et al. (1992)	BDE 3	Acetonitril, Wasser Wasser/Acetonitril (8:2)	Hg-Lampe (254-546 nm)	Phenol, Diphenylether, Brombenzen, Dibenzofuran

1.9. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, die photochemischen Abbauprozesse der technischen Produkte Deca-, Octa- und PentaBDE und auch ausgewählte Bestandteile der technischen Produkte zu untersuchen.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. Verwendete Chemikalien und Materialien

2.1.1. Lösemittel

Acetonitril (ACN) für HPLC, 99,8 % (Roth und VWR/Prolabo)

n-Hexan für die organische Spurenanalyse (Merck)

Tetrahydrofuran (THF) zur Analyse, 99,9 %, stabilisiert mit 2,6-Di-tert-buthyl-4-methylphenol (Riedel de Haen und Merck).

2.1.2. Materialien zur Probenvorbereitung und Geräte

Siliziumdioxid – SiO₂ (Aerosil® 380) 99,9 %, 7 nm-Partikel, 380 m²/g (Degussa)

Mikro-Glashohlkugeln 0,2 m²/g (Gefa)

Kieselgel 60 für die Säulenchromatographie, 0,015 – 0,040 mm (Merck)

Natriumsulfat wasserfrei, + 99 % (Aldrich)

Quarzwolle (Roth)

Analysewaage AE 163 (Mettler)

Karussell-Bestrahlungsapparatur 125 (Dema, Bornheim)

Xenon-Lampe (Osram XOP-7, 500 W)

UV-Leuchtstoffröhren (Philips TL29D16, 16 W)

Membranfilter, Glasfaserfilter Typ SM13400, 47 mm Durchmesser (Sartorius)

Küvetten aus Quarzglas, 10 x 10 x 40 mm; 3,5 mL Inhalt (Hellma)

Ultraschallbad Sonorex RK 255H (Bandelin)

Heizbad HOR, Nummer G.3075 (Daglef Patz KG)

Rotationsverdampfer RV 2 Nummer 691 (Edmund Bühler)

Vakuumpumpe Trivac T4A (Leybold)

2.1.3. Referenzmaterialien und Standardsubstanzen

Diphenylether, 99 %, CAS: 101-84-8; Charge S01129-022 (Aldrich)

4-Bromdiphenylether, 99 %, CAS: 101-55-3; Charge S02493-042 (Aldrich)

4,4'-Bromdiphenylether, 99 %, CAS: 2050-47-7; Charge 14976-242 (Aldrich)
Decabromdiphenylether, 98 %, CAS: 1163-19-5; Charge 08203 HQ (Aldrich)
Dibenzofuran, + 99 %, CAS: 132-64-9; Charge 12223DA-282 (Aldrich)
2-Hydroxydibenzofuran, 98 %, CAS: 86-77-1; Charge 1881-032 (Aldrich)
2,4,4'-Tribromdiphenylether, Charge #8996-3 (Albemarle Corporation)
2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether, Charge #8996-3 (Albemarle Corporation)
2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether, Charge #8996-3 (Albemarle Corporation)
1,2,3,4,6,7,8-Heptabromdibenzofuran, Charge #8921-119 (Albemarle Corporation)
Technisches Produkt Pentabromdiphenylether DE-71™ Charge 95500F05A (Great Lakes Chemical Corporation)
Technisches Produkt Octabromdiphenylether DE-79™ Charge 80191634 (Great Lakes Chemical Corporation)
Standards von 2,3,7,8-substituierten Tetra- bis Heptabromdibenzofuranen und Dibenzodioxinen, EDF 2046 (Cambridge Isotope Laboratories)

2.1.4. Gas

Das Gas Helium 4.6 wurde von Riessner-Gase GmbH (Lichtenfels) geliefert.
Die Druckluft wurde aus Außenluft mit einem Kompressor erzeugt.

2.2. Vorbereitung des Tetrahydrofurans und des Wassers

2.2.1. Destillation des Tetrahydrofurans

Die Destillation ist die wichtigste Trenn- und Reinigungsmethode für flüssige Substanzen.
THF wurde in einer Vigreux-Kolonne (75 cm) bei einer Temperatur von 64,5 °C destilliert.

2.2.2. Reinigung des Wassers

Das Wasser für die HPLC-Chromatographie und für die Experimente auf anorganischem Trägermaterial wurde mit einer Seralpur Pro 90 CN Anlage gereinigt. Das Seralpur Pro 90 CN System (Veolia Water Systems, Austria) besteht aus vier Polypropylen-Filterstufen: Aktivkohle, Ionenaustauscher 1, Ionenaustauscher 2 und Adsorberharz, einer Leitfähigkeitsmessung und einem Membranfilter am Auslauf. Das Reinwasser hat einen

Leitfähigkeitswert von maximal 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Während der Betriebsdauer erfolgt die Anzeige der Qualitätsstufen mit Leuchtdioden.

2.3. Die Lösungen

Die Lösungen für alle Experimente wurden in THF vorbereitet. THF wurde als Lösemittel ausgewählt, da die BDEs eine sehr gute Löslichkeit in THF haben. Die Löslichkeit, z.B. für DecaBDE ist ca. 1 g/L bei Raumtemperatur (Palm et al, 2003). Um der unbeabsichtigten Photolyse vorzubeugen (Hermann et al, 2003), wurden verschiedene Konzentrationen von polybromierten Diphenylethern (zwischen 5 bis 720 mg/L) in braunen Messkolben (25 mL) bei Raumtemperatur gelagert. Die Lösungen wurden innerhalb einer Woche in Photolyseexperimenten benutzt. Nach der Bestrahlung wurden die Lösungen direkt in braune Probenfläschchen (1,5 mL) gegeben und analysiert.

Für die gesättigte Lösung wurde eine Masse von 0,15 g des DecaBDE in eine Küvette eingewogen. Dazu wurden 3 mL THF gegeben, wobei ein Bodensatz verblieb.

2.4. Die Vorbereitung der Probe auf anorganischem Trägermaterial

2.4.1. Belegung des Trägermaterials

Eine Masse zwischen 5 und 10 g des Trägermaterials (Siliziumdioxid, Mikro-Glashohlkugeln oder Kieselgel) wurde in einem Rundkolben abgewogen. Lösungen von DecaBDE mit einer Konzentration von ca. 5 % w/w des Trägermaterials wurden in THF vorbereitet und in den Rundkolben umgefüllt. Dazu wurde noch etwas THF zugegeben so dass das Trägermaterial im Lösemittel schwamm. Der Rundkolben wurde in Aluminiumfolie eingewickelt und an einen Rotationsverdampfer (Abb. 5) angeschlossen. Der rotierende Verdampferkolben, in dem sich die Mischung aus Trägermaterial, DecaBDE und THF befand, wurde in das Heizbad (ca. 50 °C) eingetaucht. Durch die Rotation im Heizbad und das Vakuum (bis ca. 50 Torr) in dem Rundkolben verdampfte das THF, das DecaBDE setzte sich auf dem Trägermaterial ab. Das Material wurde nach dem Verdampfen des THF in dem Rotationsverdampfer noch mindestens 20 min nachgetrocknet.

Nach dem langsamen Belüften des Systems wurde das belegte Material in eine braune Flasche umgefüllt und bei Raumtemperatur gelagert. Die Proben zwischen 0,05 bis 0,1 g wurden in einem Quarzrundkolben gewogen, und danach wurde die Photolyse wie im Abschnitt 2.5.2. beschrieben durchgeführt. Die Bestrahlung dauerte 24 bis 48 Stunden.



Abb. 5: Der Rotationsverdampfer und der Rundkolben mit DecaBDE auf dem Trägermaterial.

2.4.2. Die Extraktion der Probe

Die bestrahlte Probe wurde mit 2 x 3 mL THF extrahiert. Jede Extraktion im Quarzrundkolben dauerte in rotierender Bewegung ca. 5 min. Die Extrakte wurden mit einer Pasteur-Pipette entnommen und in eine braune Probeflasche eingefüllt. Die gesamten Extrakte wurden durch N_2 - Strömung auf 1,5 mL in einem braunen Probefläschchen aufkonzentriert.

2.4.3. Experimente in gereinigtem Wasser

Einige Experimente wurden mit dem belegten Material in gereinigtem Wasser durchgeführt. Zwischen 0,05 bis 0,1 g der Probe wurden mit 3 mL gemischt. Danach erfolgte die Bestrahlung der Proben wie im Abschnitt 2.5.2. beschrieben. Die Bestrahlungszeit betrug 24 bis 48 Stunden. Nach der Bestrahlung wurde der Rundkolben in Aluminiumfolie eingewickelt und an einen Rotationsverdampfer angeschlossen. Der rotierende Verdampferkolben, in dem sich die bestrahlte Probe und Wasser befand, wurde in das Heizbad (ca. 50 °C) eingetaucht. Durch die Rotation im Heizbad und Vakuum (bis ca. 50 Torr) in dem Rundkolben verdampfte das Wasser. Die Probe wurde in dem Rotationsverdampfer noch

mindestens 20 min nachgetrocknet. Anschließend wurde die Probe wie im Abschnitt 2.4.2. beschrieben extrahiert.

2.5. Die Photolyseexperimente

2.5.1. Karussell-Bestrahlungsapparatur

Die Bestrahlung der Substanz zur Untersuchung des photochemischen Abbaus wurde in einer Karussell-Bestrahlungsapparatur durchgeführt. Die Proben in flüssiger Phase wurden auf einem rotierenden Kranz von einer sich im Zentrum der Apparatur befindlichen Lichtquelle bestrahlt. Es sind insgesamt 10 Probenhalter auf dem Kranz vorhanden. Dadurch wurde eine gleichzeitige Mehrfachmessung gewährleistet und durch die Drehung der Probe um die Lichtquelle wurde eine gleichmäßige Bestrahlung erreicht.

Für den photolytischen Abbau unter umweltrelevanten Bedingungen ist ein sonnenähnliches Spektrum notwendig. Dieses wurde durch die eingesetzte Xenon-Lampe (Osram XOP-7, 500 W) mit einem geeigneten Filter aus Duranglas (Wandstärken: 1,5 / 5,0 mm) erreicht. In Abb. 6 ist die spektrale Photonenintensität der Xenon-Lampe ohne und mit Filtern dargestellt. Die Lampe befindet sich in einem doppelwandigen Kühlfinger aus Solidexglas. Zur Kühlung der Xenon-Lampe diente Druckluft und Wasser. Im Kühlwasserzulauf wurde ein Membranfilter eingebaut. In Abb. 7 ist die Karussell-Bestrahlungsapparatur schematisch dargestellt.

Ein Probevolumen von 3 mL wurde in Küvetten gegeben und für einen minimalen Verlust von THF bzw. der Probe mit Teflonstopfen verschlossen. Die Küvetten wurden danach in den Probenhalter der Karussell-Bestrahlungsapparatur eingesetzt und bestrahlt. Die Bestrahlung wurde für 30 min bis 48 Stunden durchgeführt.

Nach der Photolyse wurden die Proben mit analytischer HPLC und/oder GC-MS analysiert.

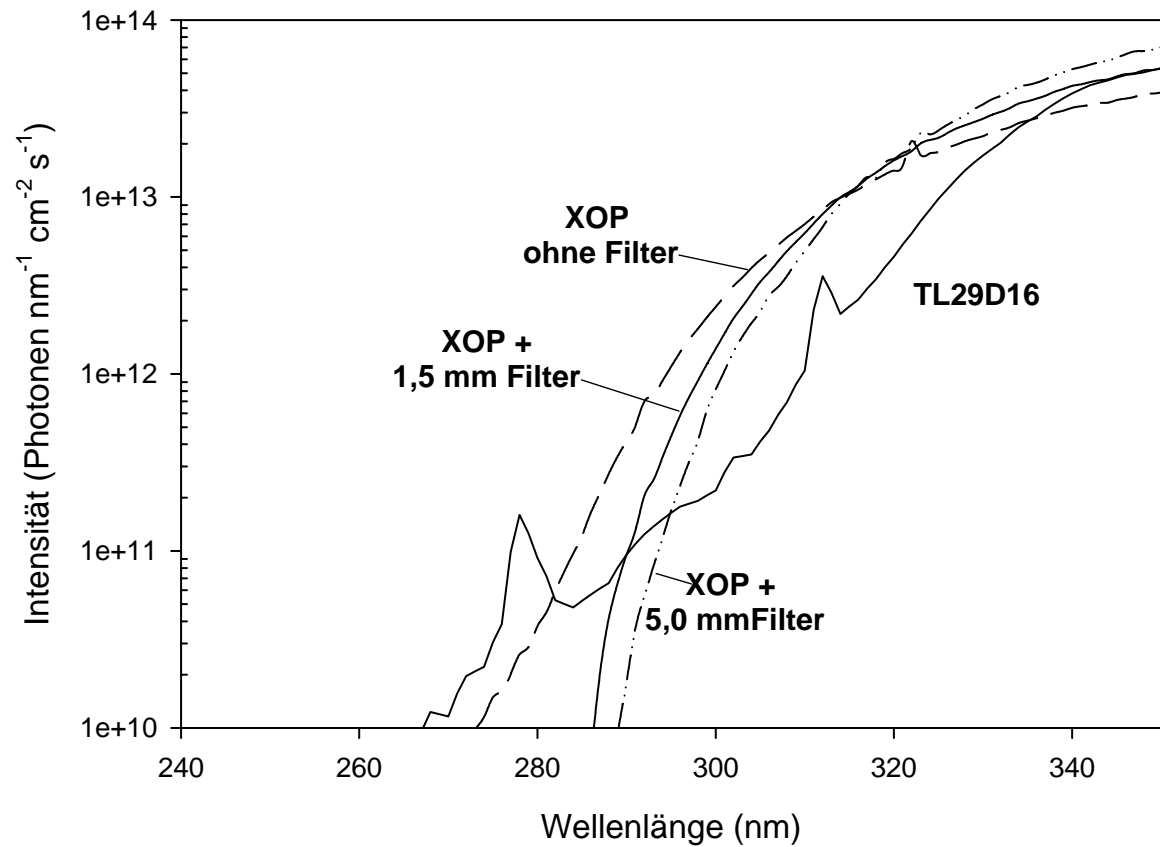


Abb. 6: Spektrale Photonenintensitäten der Xenon-Lampe (XOP) ohne und mit Filtern aus Duranglas (Wandstärke 1,5 und 5,0 mm) und der Lampe (TL29D16) in halb-logarithmischer Darstellung.

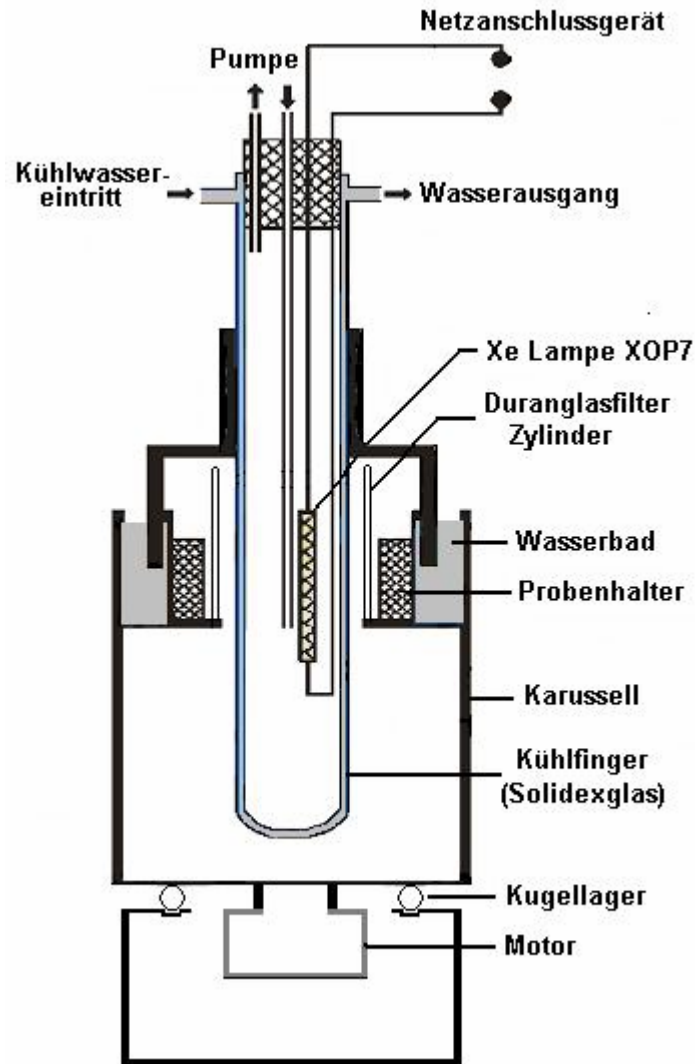


Abb. 7: Schematischer Aufbau der Karussell-Bestrahlungsapparatur.

2.5.2. Bestrahlung mit einem Gesichtsbräuner

Gesichtsbräuner wurden als Alternative für die Karussell-Bestrahlungsapparatur eingesetzt. Die Gesichtsbräuner A und B bestehen aus 4 oder 6 UV-Leuchtstoffröhren (Phillips TL29D16, 16 W) auf einem Kunststoffhalter. In Abb. 6 ist das Spektrum der Lichtintensität der Lampen dargestellt. Die Proben wurden in Küvetten gegeben, mit Teflonstopfen verschlossen und zum Bestrahlen in einem Abstand von ca. 20 cm vor die Röhren gestellt. Bis zu 10 Küvetten konnten gleichzeitig bestrahlt werden. Abb. 8 zeigt die Proben in den Küvetten während der Bestrahlung mit einem Gesichtsbräuner B.

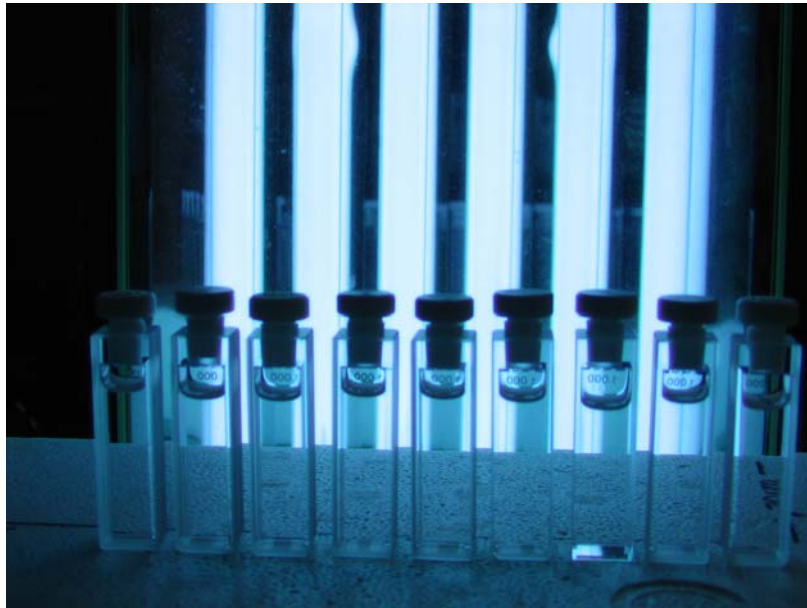


Abb. 8: Die Bestrahlung der Proben in Küvetten mit Gesichtsbräuner B.

Bei den Experimenten mit anorganischem Trägermaterial wurden die Proben in einen Rundkolben aus Quarzglas eingegeben. Die Bestrahlung der Proben wurde bei Rotation in 20 cm Abstand zwischen der Lichtquelle und dem Rundkolben mit dem Gesichtsbräuner durchgeführt. Abb. 9 zeigt die Probe im Rundkolben bei der Bestrahlung mit einem Gesichtsbräuner A.

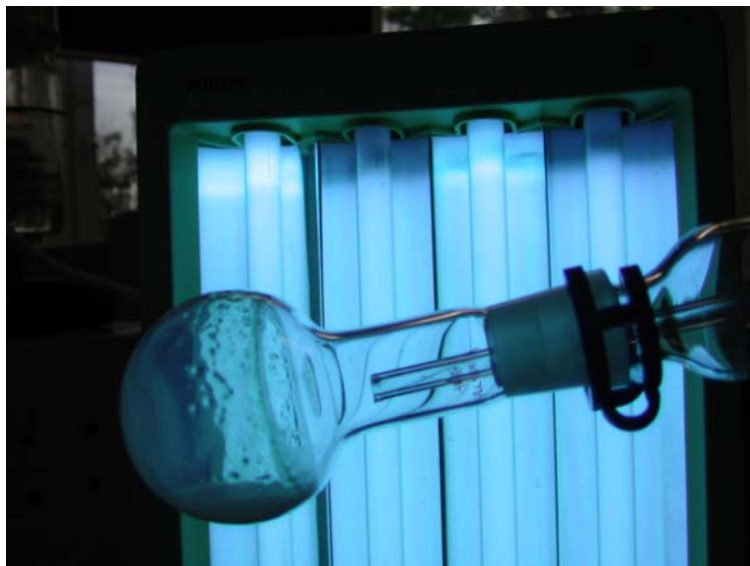


Abb. 9: Die Bestrahlung der Probe mit anorganischem Trägermaterial mit einem Gesichtsbräuner A.

2.6. Chromatographie

2.6.1. Analytische Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie (analytische HPLC)

Die Apparate: HPLC (Agilent) 1100 System mit quaternärer Pumpe und Entgaser (G1354A), Säulenthmostat von 10 °C unter Raumtemperatur bis 80 °C (G1316A), automatischer Probengeber (G1313A) und Diodenzeilen- und Multiwellenlängen Detektor (G1315B).

Säule: ZORBAX Eclipse XDB-C8 RP 4,6 × 150 mm, 5 µm Korngröße (Agilent)

Eluenten: isokratisches Elutionsmittel (80% Acetonitril und 20% Wasser)

Fluß: 1 mL/min,

Injektionsvolumen: 5 µL

Temperatur der Säule: 20 °C

Meßsignal: Verlauf der Absorption bei 230 nm, die mit einer Bandbreite von 8 nm registriert wurde.

Software zur Steuerung und Auswertung: HPLC 3D ChemStation-Softwaremodul zur Spektrenauswertung (G23180AA)

2.6.2. Präparative Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie (präparative HPLC)

Die Apparate: HPLC (Agilent) 1100 System mit quaternärer Pumpe und Entgaser (G1354A), Säulenthmostat von 10 °C unter Raumtemperatur bis 80 °C (G1316A), automatischer Probengeber (G1313A) und Diodenzeilen- und Multiwellenlängen Detektor (G1315B).

Säule: ZORBAX XDB-C8 PrepHT 21,2 × 150 mm, 5 µm Korngröße (Agilent)

Eluenten: isokratische Elutionsmittel (80% Acetonitril und 20% Wasser)

Fluß: 8 mL/min,

Injektionsvolumen: 60 µL

Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt.

Meßsignal: Verlauf der Absorption bei 230 nm, die mit einer Bandbreite von 8 nm registriert wurde.

Software zur Steuerung und Auswertung: HPLC 3D ChemStation-Softwaremodul zur Spektrenauswertung (G23180AA)

2.6.3. Gaschromatographie (GC-MS)

Die Apparate: Gaschromatograph (Hewlett Packard) HP 5890 Serie II gekoppelt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (HP 5970) und automatischem Probengeber (HP 7673A).

Trärgas: Helium

Säulenvordruck: 50 kPa

Injektionssystem: *splitless*

Injektionsvolumen: 1 µL

Injektortemperatur: 300 °C

Säule: DB-5HT; 15 m; 0,25 mm ID; 0,1 µm d_F

Temperaturprogramm (beschrieben bei Rayne und Ikonou, 2003): Anfangstemperatur von 100 °C für 1 min, danach mit 2 °C/min auf 140 °C, danach mit 4 °C/min auf 220 °C, danach mit 8 °C/min auf 330 °C und für 2 min gehalten.

Transferline: 340 °C

Ionisierungsmethode: Elektronenstoßionisation (70 eV)

Elektronenmultiplier Spannung: 1600 V

Software zur Steuerung und Auswertung: MS ChemStation-Software (HP G1034C)

2.7. Die Vorbereitung der Proben mit präparativer HPLC

2.7.1. Die präparative HPLC

Die präparative Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie erlaubt die Isolierung kleinster Substanzmengen aus Gemischen für weitere analytische Untersuchungen. Sie wurde in einer präparativer Säule durchgeführt. Die mobile Phase wurde mit Druck durch die Säule bewegt. Die Banden der Substanzen wurden als Fraktionen zur entsprechenden Zeit in einem Gefäß am Ende der Säule gesammelt.

Es wurden 0,25 g vom technischen Produkt DE-71™ in 25 ml THF aufgelöst (entspricht einer Konzentration von 10,3 g/L), und es wurden 3 verschiedene Fraktionen manuell gesammelt. Für das technische Produkt DE-79™ wurden 0,16 g gewogen und in 20 mL THF aufgelöst (das entspricht einer Konzentration von 8,1 g/L). Es wurden auch 5 verschiedene Fraktionen manuell gesammelt.

2.7.2. Vorbereitung der Proben für die Photolyse

Nach der Trennung durch die präparative-HPLC sind die polybromierten Diphenylether in einer Mischung von 80% ACN und 20% Wasser gelöst. Das Wasser wäre ein Problem für die anschließende Analyse mit GC-MS, aus diesem Grund wurden die Fraktionen mit einer flüssig-flüssig-Extraktion mit 2 x 3 mL n-Hexan extrahiert. Der gesamte Extrakt jeder Fraktion wurde auf eine Säule aus Polypropylen: 14,5 cm lang, 0,9 cm ID (Labsystems), die mit ca. 8 g Natriumsulfat gefüllt war, gegeben. Nach dem letzten Extrakt wurde die Natriumsulfat-Säule noch mit 2 mL n-Hexan gespült. Für die Photolyseexperimente von DE-71TM und DE-79TM wurden Extrakte von 4 Trennungen benötigt. Die gesamten Extrakte der einzelnen BDEs wurden durch einen N₂ - Strom auf ca. 10 mL aufkonzentriert.

Ein Volumen von 1 mL der konzentrierten Extrakte von BDE 99, BDE 100 und BDE 85 wurde in den Küvetten mit jeweils 2 mL THF aufgefüllt. Diese Proben wurden mit dem Gesichtsbräuner bestrahlt. Die Bestrahlungszeit betrug 4, 8, 12, 24, 48, 96 und 192 Stunden. Nach der Bestrahlung wurden die Proben durch einen N₂ - Strom auf 1 mL für BDE 99 und auf 0,5 mL für BDE 85 und 100 aufkonzentriert und mit GC-MS analysiert.

Ein Volumen von 1 mL der konzentrierten Extrakte von BDE 183, BDE 197, BDE 196, BDE 203 und BDE 207 wurde in den Küvetten mit jeweils 2 mL THF aufgefüllt. Diese Proben wurden mit der Karussell-Bestrahlungsapparatur bestrahlt. Die Bestrahlungszeit betrug 7, 24 und 48 Stunden. Nach der Bestrahlung wurden die Proben durch einen N₂ - Strom auf 1 mL aufkonzentriert und mit GC-MS analysiert.

2.8. Experiment mit der gesättigten Lösung

Die Küvette mit der gesättigten Lösung wurde mit Teflonstopfen verschlossen und in einem Abstand von ca. 20 cm vor die Röhren des Gesichtsbräuners A gestellt (Abb. 10). Proben von 100 µL der gesättigten Lösung wurden während der Bestrahlungszeit (30 min, 17, 24, 41, 48 Stunden) genommen und in braune Probenfläschchen gegeben und mit THF bis auf ein Volumen von 1,5 mL aufgefüllt. Die in der Küvette fehlenden 100 µL wurden wieder mit THF aufgefüllt. Danach wurde die Küvette manuell ca. 30 s geschüttelt und wieder zur Bestrahlung eingestellt. Am Ende des Experiments wurde die gesättigte Lösung im Ultraschallbad ca. 7 min behandelt. Davon wurden 100 µL entnommen und in ein braunes Probenfläschchen gegeben, dazu THF bis auf ein Volumen von 1,5 mL. Die Proben wurden mit analytischer HPLC und GC-MS analysiert.

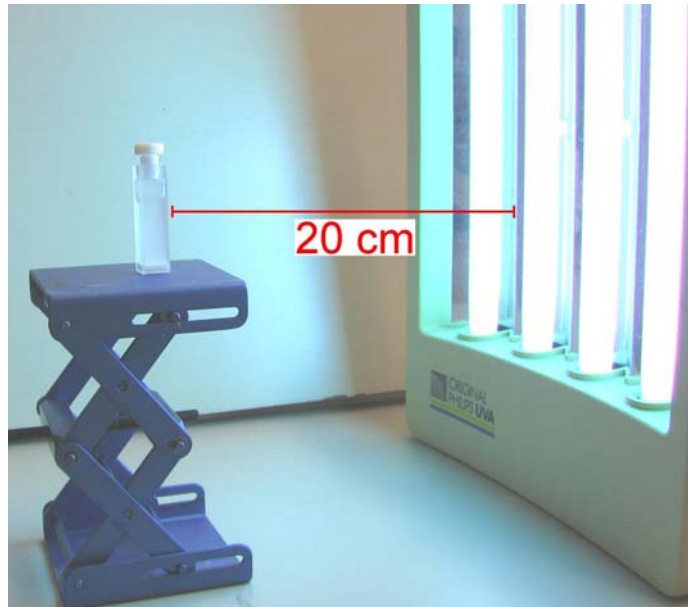


Abb. 10: Die gesättigte DecaBDE Lösung bei der Bestrahlung mit einem Gesichtsbräuner A.

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1. Die UV-Spektren von polybromierten Diphenylethern

Die UV-Spektren der polybromierten Diphenylether wurden mit einem HPLC – DAD bestimmt. Der Diodenzeilen-Detektor (DAD) misst die Lichtabsorption durch die Probe im ultravioletten bzw. sichtbaren Wellenlängenbereich. Die Wandlung in das elektrische Messsignal erfolgt jedoch nicht durch einzelne Photomesszellen sondern durch eine Diodenzeile (eine Anordnung vieler einzelner Photodioden; in diesem Fall 1024 Dioden), die es gestattet, eine der Zahl der Dioden entsprechenden Anzahl verschiedener Wellenlängen gleichzeitig zu erfassen. Er bietet also die Möglichkeit, von jedem Peak im Chromatogramm das gesamte UV/VIS-Spektrum aufzunehmen [Cammann, 2001].

Die UV-Spektren (Abb. 11) sind in 2 nm-Schritten dargestellt und wurden mit einer Spaltbreite aufgenommen, die einer Auflösung der Diodenzeile von 1 nm entspricht. Die Ziffern 0 bis 10 entsprechen der Zahl der Bromatome im Molekül. Die UV-Spektren 0, 1, 2, 3, 4, 6 und 10 wurden aus Lösungen von Standards bestimmt und entsprechen den PBDEs, 0 = Diphenylether (DPE), 1 = BDE 3, 2 = BDE 15; 3 = BDE 28, 4 = BDE 47; 6 = BDE 153 und 10 = BDE 209. Das UV-Spektrum 5 (BDE 99) stammt aus einer Analyse einer Lösung der kommerziellen Mischung DE-71™ mit dem HPLC-DAD. BDE 99 ist das Haupt-Pentakongener in dieser Mischung. Die UV-Spektren 7, 8 und 9 stammen aus der Analyse einer Lösung der kommerziellen Mischung DE-79™ mit dem HPLC-DAD und entsprechen den PBDEs 7 = BDE 183 (das Haupt-Heptakongener in der Mischung), 8 = BDE 197 (Haupt-Octakongener) und 9 = BDE 207 (Haupt-Nonakongener). Tabelle 8 zeigt die Struktur, die charakteristischen UV-Absorptionen in ACN/Wasser (80/20 v/v) für ausgewählte PBDEs.

Die Absorptionsmaxima der Kongeneren Diphenylether und 4 – Monobromdiphenylether (BDE 3) sind in Tabelle 8 nicht aufgenommen, da Messungen unter 200 nm eine gewisse Unsicherheit mit sich bringen. Für beide Kongeneren wurde ein Absorptionsmaximum bei 195 nm beobachtet.

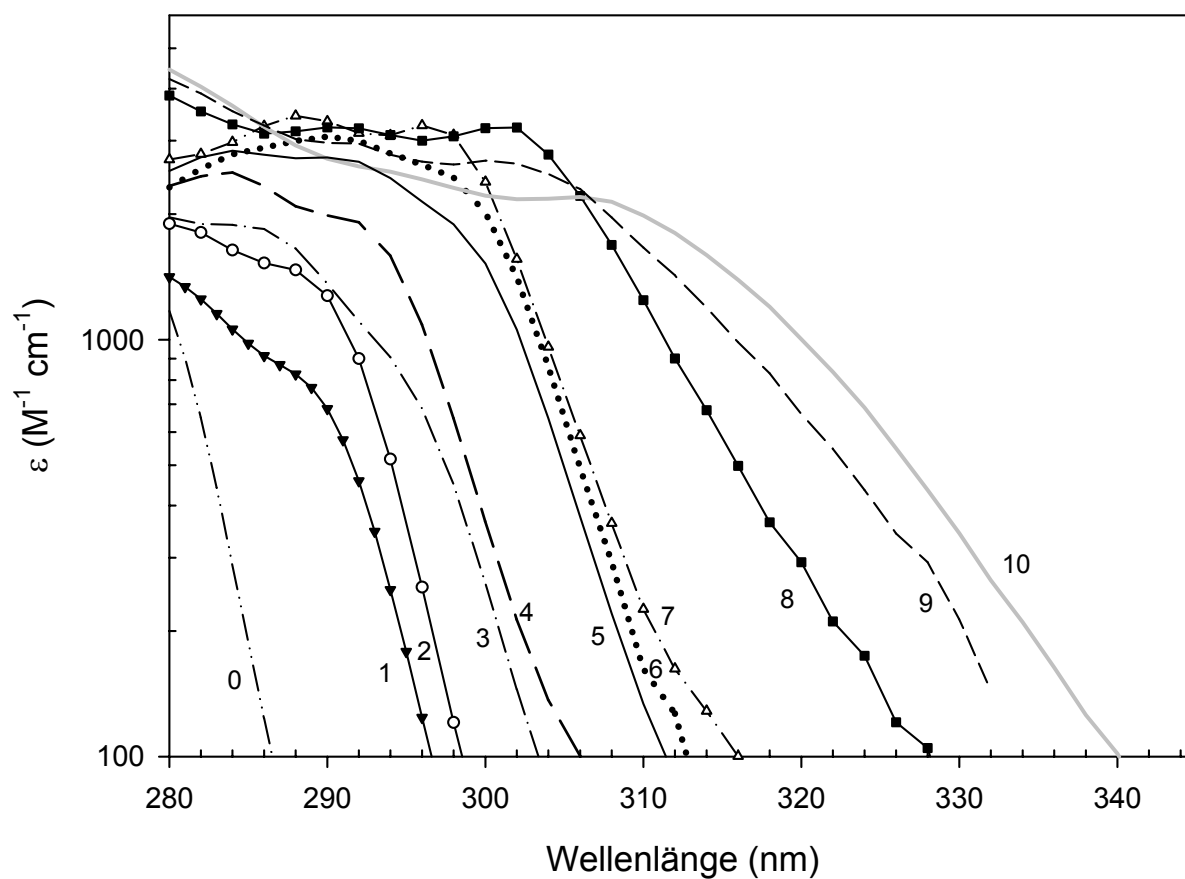


Abb. 11: UV-Spektren von PBDEs mit Bromierungsgraden von 0 bis 10 Bromatomen in halb-logarithmischer Darstellung. Die Spektren wurden mit HPLC-DAD in ACN/Wasser (80/20 v/v) aufgenommen. Einige Spektren (0 = Diphenylether, 1 = BDE 3, 2 = BDE 15, 3 = BDE 28, 4 = BDE 47, 6 = BDE 53 und 10 = BDE 209) wurden mit Lösungen von Standards gemessen. BDE 99 (5) wurde aus der kommerziellen Mischung DE-71™ und BDE 183 (7), BDE 197 (8) und BDE 207 (9) wurden aus der Mischung DE-79™ bestimmt.

Tabelle 8: Zahl der Bromatome in den Molekülen, Kongeneren, Strukturen, Konzentration und Charakterisierung der UV-Absorptionen aus der HPLC-DAD Analyse in ACN/Wasser (80/20 v/v).

Br atome	Kongener	Struktur	[]= mM	UV-Absorption λ (nm) (log ϵ)
0	DPE ^a		0,30	270 (3,25); 278 (3,19)
1	BDE 3 ^a	4	1,15	232 (4,13); 268 (3,18); 270 (3,19); 278 (3,17)
2	BDE 15 ^a	4,4'	2,23	200 (4,52); 236 (4,27); 272 (3,28); 280 (3,28)
3	BDE 28 ^a	2,4,4'	1,07	200 (4,72); 276 (3,31);
4	BDE 47 ^a	2,2',4,4'	1,50	204 (4,77); 284 (3,40);
5	BDE 85 ^b	2,2',3,4,4'	0,04	210 (4,74); 284 (3,34); 312 (1,81)
5	BDE 99 ^b	2,2',4,4',5	0,55	206 (4,80); 284 (3,45); 290 (3,44)
5	BDE 100 ^b	2,2',4,4',6	0,14	210 (4,78); 282 (3,29); 290 (3,24)
6	BDE 153 ^a	2,2',4,4',5,5'	0,18	208 (4,78); 290 (3,49);
7	BDE 171 ^c	2,2',3,3',4,4',6	0,01	218 (4,99); 284 (3,51); 294 (3,49)
7	BDE 180 ^c	2,2',3,4,4',5,5'	0,02	220 (4,90); 292 (3,54)
7	BDE 183 ^c	2,2',3,4,4',5',6	0,35	220 (4,95); 288 (3,54); 296 (3,51)
8	BDE 196 ^c	2,2',3,3',4,4',5,6'	0,08	220 (4,96); 290 (3,41); 300 (3,42)
8	BDE 197 ^c	2,2',3,3',4,4',6,6'	0,17	222 (4,96); 290 (3,51); 302 (3,50)
8	BDE 203 ^c	2,2',3,4,4',5,5',6	0,05	226 (4,96); 288 (3,58); 296 (3,53)
9	BDE 206 ^c	2,2',3,3',4,4',5,5',6	0,006	226 (5,13)
9	BDE 207 ^c	2,2',3,3',4,4',5,6,6'	0,10	228 (4,88); 300 (3,43)
10	BDE 209 ^a	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	0,65	228 (4,84); 306 (3,34)

a) Messung aus Standardlösungen.

b) Messung aus der kommerziellen Mischung DE-71™

c) Messung aus der kommerziellen Mischung DE-79™

Alle PBDEs erreichen ein Maximum der Absorption zwischen 200 und 230 nm. Die Kongeneren mit einem höheren Bromierungsgrad im Molekül haben das Maximum im größeren Wellenlängenbereich. Dasselbe wurde in der Arbeit von Marsh et al. (1999) für verschiedene PBDEs in Cyclohexan beobachtet.

Das UV-Spektrum des NonaBDE 206 wurde aus der kommerziellen Mischung DE-79™ aufgenommen. Da seine Konzentration in der Mischung sehr klein ist, konnte das Spektrum bei Wellenlängen > 280 nm nicht vom Rauschen unterschieden werden.

Für die Photolyse in der Umwelt sind die Absorptionen im Wellenlängenbereich größer als 290 nm maßgeblich. Tabelle 9 zeigt die molaren Extinktionskoeffizienten der PBDEs bei 230 nm, da die HPLC-Chromatogramme bei dieser Wellenlänge gemessen wurden und bei 280 bis 340 nm, jeweils mit einem Abstand von 10 nm. Die UV-Banden aller PBDEs zeigen im Wellenlängenbereich größer als 290 nm eine starke bathochrome Verschiebung mit steigender Zahl der Bromatome im Molekül.

Tabelle 9: Molare Extinktionskoeffizienten ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$) für verschiedene PBDEs aus HPLC-DAD Analysen in ACN/Wasser (80/20 v/v) bei 230 nm und von 280 - 340 nm im Abstand von 10 nm.

Kongener	Wellenlänge (nm)							
	230	280	290	300	310	320	330	340
Diphenylether	9444	1171	32	10	5	4	4	3
MonoBDE 3	13509	1413	682	35	9	5	4	5
DiBDE 15	17880	1896	1275	60	11	6	5	6
TriBDE 28	19700	1966	1365	261	30	14	9	9
TetraBDE 47	21780	2337	1984	367	71	55	47	39
Penta BDE 99	33720	2542	2737	1522	134	37	25	28
HexaBDE 153	39700	2321	3069	2020	162	42	35	28
HexaBDE 154	52460	-	-	-	-	-	-	-
HeptaBDE 183	55510	2704	3338	2390	226	64	58	57
OctaBDE 197	76560	3854	3230	3217	1244	292	56	71
NonaBDE 207	73770	4221	2964	2688	1660	662	214	-
DecaBDE 209	68060	4446	2716	2214	1985	1002	343	102

Die HexaBDEs 153 und 154 wurden bei der HPLC-DAD Analyse als Co-elute¹ mit einer Retentionszeit von 13,4 min identifiziert. Aus einer Anpassung von Gauss-Funktionen (siehe Anhang B) wurden die Flächenanteile der beiden Komponenten bestimmt. BDE 153 trägt einen Flächenanteil von 50,6 % dazu bei, BDE 154 49,4 %. Konstantinov et al. (2005) haben die Gewichtsanteile der Kongeneren bei der kommerziellen Mischung DE-71™

¹ Als Co-elute werden solche Stoffe bezeichnet, die sich durch Chromatographie nicht trennen lassen.

bestimmt. Für die beiden HexaBDEs 153 und 154 waren es 3,75 % und 3,00 %. Diese Daten ermöglichten die Berechnung eines Extinktionskoeffizienten von $52460 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für BDE 154 bei 230 nm.

Die molaren Extinktionskoeffizienten von Diphenylether und den Kongeneren Mono- bis TetraBDE zeigen eine wesentlich geringere Absorption im Wellenlängenbereich größer als 300 nm. Aus diesem Grund sind die photolytischen Abbauraten dieser Stoffe unter Umweltbedingungen langsamer als die der hoch substituierten Kongeneren.

Tabelle 10 zeigt die Extinktionskoeffizienten von DecaBDE in verschiedenen Lösemitteln bei Wellenlängen oberhalb 280 nm aus Arbeiten von Hua et al. (2003), Bezares-Cruz et al. (2004), Eriksson et al. (2004) und Palm et al. (unveröffentlichtes Manuskript, 2005) im Vergleich zu den Daten aus ACN/Wasser (80/20 v/v). Die Extinktionskoeffizienten im THF, Hexan und ACN/Wasser (80/20 v/v) sind sich sehr ähnlich, in Ethanol wurde von Hua et al. ein geringerer Extinktionskoeffizient beobachtet. Da Rosa et al. (2003) beobachteten eine niedrige Löslichkeit von DecaBDE 209 in Ethanol. Dies bringt eine Unsicherheit bei der Messung des UV-Spektrums im Wellenlängenbereich größer als 300 nm. Möglicherweise ist das der Grund für den geringen Extinktionskoeffizient von Hua et al. (2003). In dieser Arbeit wurde das UV-Spektrum zwischen 250 und 400 nm gemessen. Das Absorptionsmaximum liegt bei 306 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $1484 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Von Eriksson et al. (2004) wurde das UV-Spektrum von DecaBDE 209 in THF gemessen. Das langwelligste und damit für die Photolyse unter Umweltbedingungen wichtigste Absorptionsmaximum liegt bei 306 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $2450 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Das UV-Spektrum von DecaBDE 209, das in ACN/Wasser (80/20 v/v) gemessen wurde, hat das Absorptionsmaximum ebenfalls bei 306 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $2199 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Tabelle 10: Molare Extinktionskoeffizienten von DecaBDE 209 in 4 verschiedenen Löseungsmitteln bei Wellenlängen oberhalb 280 nm.

Extinktionskoeffizienten ($M^{-1} cm^{-1}$) von DecaBDE 209					
	diese	Hua et al.	Bezares-Cruz et al.	Eriksson et al.	Palm et al.
λ	Arbeit	(2003)	(2004)	(2004)	(unveröffentlicht)
(nm)	ACN/Wasser	Ethanol	Hexan	THF	THF
280	4446	2753	-	5045	4060
290	2716	1763	-	3045	2690
300	2214	1516	2418	2454	2330
310	1985	1323	2181	2204	2200
320	1002	667	1142	1068	1100

3.2. Die Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie ist die derzeit am häufigsten eingesetzte Analysenmethode für die Identifizierung von halogenierten organischen Substanzen. Aus den Massenspektren und den daraus resultierenden Molekülbruchstücken können allgemein Aussagen über das vorliegende Molekulargewicht sowie über charakteristische Bruchstücke gewonnen werden. Die charakteristischen Isotopenverteilungsmuster des Molekülions ($^{79}Br/^{81}Br$) eines zu messenden Kongeners lassen die Bestimmung des Halogenierungsgrades zu (Zahl der vorhandenen Bromatome) [Ballschmiter und Bacher, 1996].

Es wurde die Elektronenstoßionisation (EI) bei der Analyse benutzt. Bei der EI-Technik wird das Probenmolekül im Hochvakuum mit Elektronen beschossen, die von einer Glühkathode (Filament) emittiert und in einem elektrischen Feld beschleunigt werden. Als primäres Produkt entstehen aus den Probenmolekülen bei einem Stoß mit den energiereichen Elektronen positiv geladene Radikationen.

Für die Aufnahme der EI-Massenspektren wurde die übliche Elektronenenergie von 70 eV verwendet. Diese Ionisierungsenergie liegt im Bereich des Maximums der Ionenausbeute der meisten organischen Moleküle. Außerdem ist unter diesen Bedingungen oft ein Vergleich der erhaltenen Massenspektren anhand von vorhandenen Literaturdaten möglich. Die Daten wurden im Gesamtionenstrom-Chromatogramm-Modus ($m/z > 100$) aufgenommen. In Tabelle 11 sind die Molekülionen und die charakteristischen Bruchstückionen der PBDEs zusammengefasst.

Tabelle 11: Molekülionen und charakteristische Bruchstückionen in den EI-Massenspektren der PBDEs. Die intensiven Peaks sind durch Fettdruck hervorgehoben. Siehe Marsh et al. (1999), Kemmlein (2000) und Sánchez-Prado et al. (2006).

PBDE	Bruchstückionen: Nominale Molmassen						
	$[M]^+$	$[M-Br]^+$	$[M-2Br]^+$	$[M-2Br-2]^+$	$[M-4Br]^+$	$[M-4Br-2]^+$	$[M-2Br]^{2+}$
Br ₁ DE	248	169	-	-	-	-	-
Br ₂ DE	328	249	170	168	-	-	85
Br ₃ DE	406	327	248	246	-	-	124
Br ₄ DE	486	407	328	326	248	246	163
Br ₅ DE	564	485	406	404	248	246	202
Br ₆ DE	644	565	486	484	326	324	242
Br ₇ DE	722	643	564	562	406	404	281
Br ₈ DE	802	723	644	642	486	484	322
Br ₉ DE	880	801	722	720	564	562	361
Br ₁₀ DE	959	880	801	799	643	641	400

Die Intensitätsverteilung der Massenspektren der PBDEs hängt vom Bromierungsgrad ab. Für die Mono- und DiBDEs ist der Hauptpeak zugleich der Molpeak. Bei den Kongeneren Tetra- bis DecaBDEs entspricht der Verlust von 2 Bromatomen ($M-2Br$) dem intensivsten Peak der Massenspektren. Das TriBDE-Kongener nimmt eine Mittelstellung ein, für den Molpeak und $[M-2Br]^+$ wurde dieselbe Intensität beobachtet. Die Massenspektren von PBDEs und PBDFs sind in Anhang C und D dargestellt.

Hu et al. (2005) beobachteten, dass generell die *ortho*-Kongeneren einen Anstieg des $[M-2Br]^+$ Bruchstücks im Vergleich mit seinem Molpeak zeigen. Der Molpeak ist normalerweise der Hauptpeak bei nicht *ortho*-Kongeneren. In Tabelle 12 sind die Molekülionen und charakteristische Bruchstückionen von PBDFs zusammengefasst.

Tabelle 12: Molekülionen und charakteristische Bruchstückionen in den EI-Massenspektren der PBDFs nach Donnelly et al. (1987) und Ballschmiter und Bacher (1996).

Nominelle	PBDFs							
Molmassen	Br ₁ DF	Br ₂ DF	Br ₃ DF	Br ₄ DF	Br ₅ DF	Br ₆ DF	Br ₇ DF	Br ₈ DF
[M] ⁺	246	326	404	484	562	642	720	798
[M-Br] ⁺ (-79)	167	247	325	405	483	563	641	719
[M-COBr] ⁺ (-107)	139	219	297	377	455	535	613	691
[M-2Br] ⁺ (-158)	-	168	246	324	404	484	562	640
[M-COBr ₂] ⁺ (-186)	-	140	218	298	374	456	534	612
[M-3Br] ⁺ (-237)	-	-	167	247	325	405	483	561
[M-COBr ₃] ⁺ (-265)	-	-	139	219	297	377	455	533
[M-4Br] ⁺ (-316)	-	-	-	168	246	326	404	482
[M] ²⁺	123	163	202	242	281	321	360	399
[M-Br] ²⁺	84	123	163	202	241	281	320	360
[M-2Br] ²⁺	-	84	123	162	202	242	281	320

Abbildung 12 zeigt die Unterschiede der Massenspektren von 2,2',4,4',5 – BDE 99 und einem PentaBDF. Der Vergleich zwischen den Massenspektren der PBDEs und PBDFs zeigt, dass der Hauptpeak (höchste Intensität) bei den PBDFs immer der Molpeak ist. Außerdem wurden bei den Massenspektren von PBDFs Bruchstückionen mit einem Sauerstoffatom bestimmt. Im Vergleich zu den entsprechenden Massenspektren der PBDEs ist der Molpeak von PBDFs um zwei H-Atome zu niedrigen Massenzahlen verschoben.

Die Isotopenmuster der Molpeaks von PBDEs und PBDFs (Anhang E) sind typisch und unterscheiden sich in der Verteilung der Intensität aufgrund des Auftretens eines Brom-Atoms, das zwei natürliche und fast identisch vorkommende Isotopen hat. Bezogen auf eine relative Häufigkeit von 100 für ⁷⁹Br hat ⁸¹Br eine relative Häufigkeit von 97,94. Bei den geradzahlig bromierten PBDEs und PBDFs hat das Isotopenmuster daher ein Ion als Maximum. Bei den ungeradzahlig bromierten PBDEs und PBDFs hat das Isotopenmuster immer zwei Ionen als Maximum. Außerdem besitzen die Bromatome einen erheblichen negativen Massendefekt (⁷⁹Br: -0,0817 amu; ⁸¹Br: -0,0837 amu). Dies bewirkt eine zum Teil

beträchtliche Abweichung der exakten von den nominellen Molekülmassen, was besonders bei den höherbromierten Kongeneren zu berücksichtigen ist [Ballschmiter und Bacher, 1996].

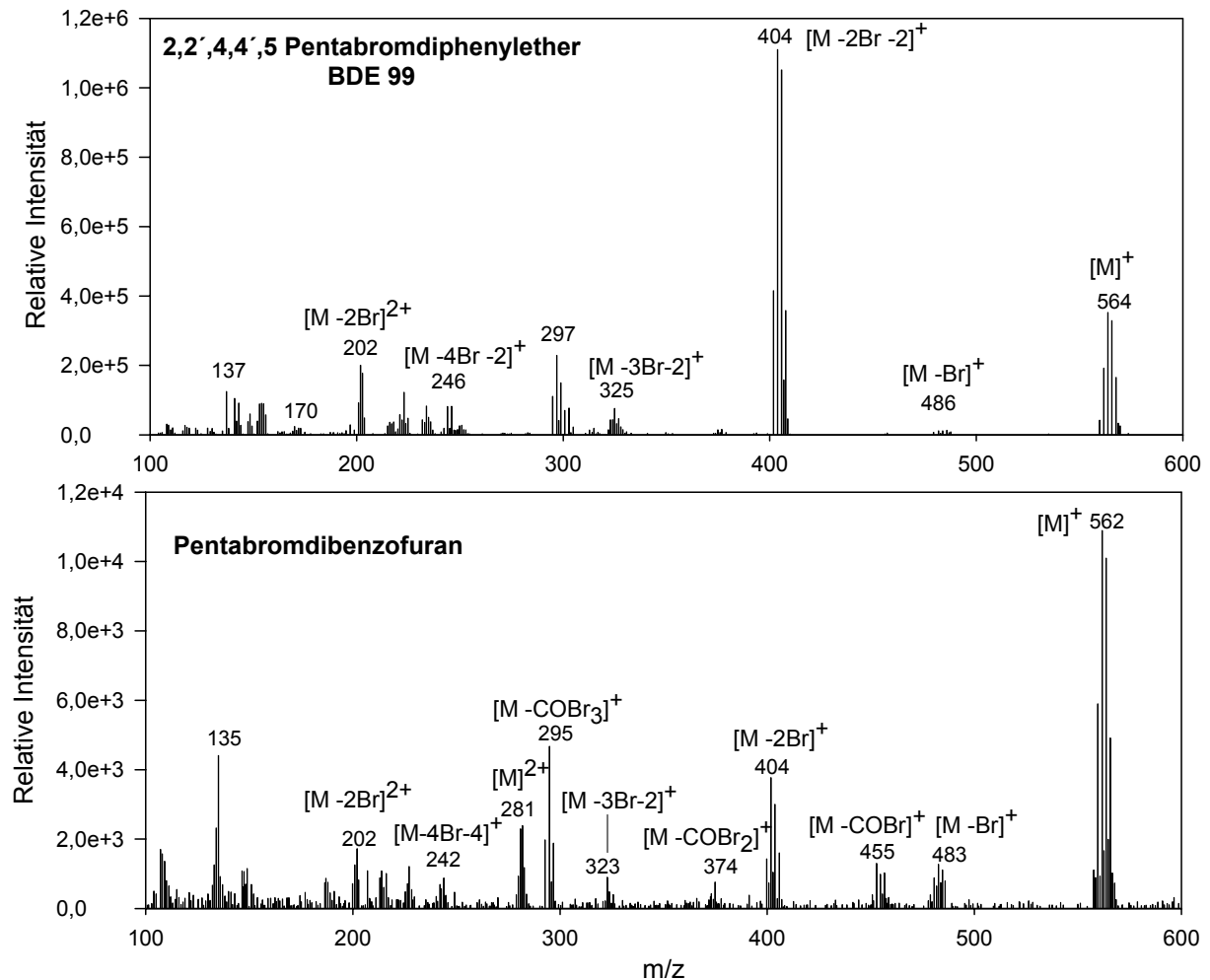


Abb. 12: Massenspektren von 2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether (BDE 99) und einem Pentabromdibenzofuran mit unterschiedlichen Signalintensitäten beim Molpeak $[M]^+$ und $[M-2Br]^+$.

Die Massenspektren von PBDEs und PBDFs zeigen doppelt ionisierte Peaks. Für die PBDEs ist der doppelt ionisierte Peak bei Verlust von zwei Bromatomen ($M-2Br^{2+}$) charakteristisch, wobei bei den PBDFs mehrere Peaks eine doppelte Ionisierung aufweisen. Es handelt sich dabei um den Molpeak (M^{2+}) und die Peaks bei Verlust von ein Bromatom ($M-Br^{2+}$) bzw. zwei Bromatomen ($M-2Br^{2+}$). Der doppelt ionisierte Molpeak hat ein Verteilungsmuster ähnlich in der Form wie das Verteilungsmuster des Molpeaks, jedoch mit einem Abstand von eins zwischen jeder Massenzahl und nicht mit dem Abstand von zwei Massenzahlen wie bei dem Molpeak (siehe Abb. 13). In Anhang F sind die

Verteilungsmuster des Doppel-Ionisierungspeaks (M^{2+}) und der Molpeaks (M^+) für die Hepta- bis Monobromdibenzofurane aufgeführt.

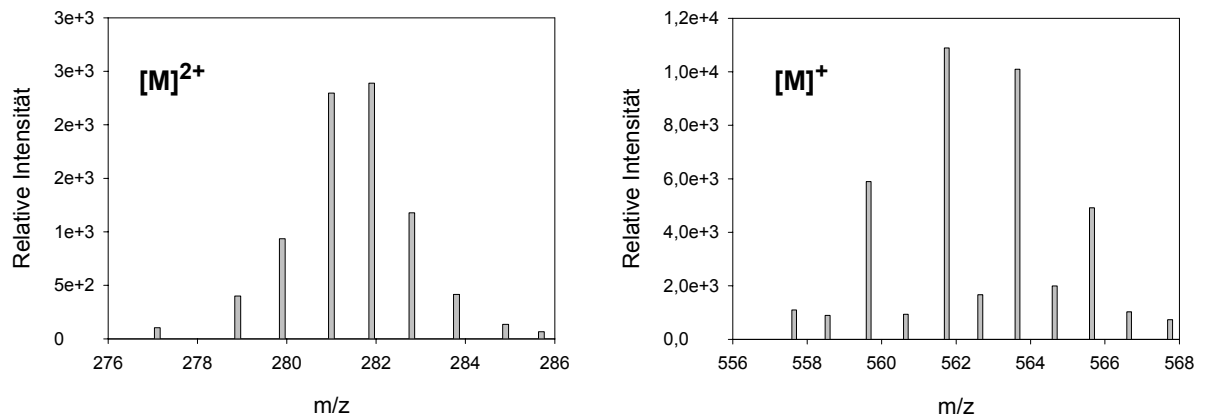


Abb. 13: Verteilungsmuster des Doppel-Ionisierungspeaks (M^{2+}) mit einem Abstand von eins zwischen den Massenzahlen und das Verteilungsmuster des Molpeaks (M^+) mit einem Abstand von zwei zwischen den Massenzahlen für das Pentabromdibenzofuran.

Die verschiedenen PBDE-Kongeneren wurden anhand ihrer Retentionszeit auf Basis der Arbeiten von Sjödin et al. (1998), Rayne und Ikonomou (2003), Korytar et al. (2005), des Berichtes von Wellington Laboratories (2005) und der Massenspektren identifiziert. Die PBDFs besitzen eine längere Retentionszeit im Vergleich zu den PBDEs mit demselben Bromierungsgrad. Die Tabelle 13 zeigt die schematische Darstellung der Retentionszeit von PBDEs und PBDFs.

Tabelle 13: Schematische Darstellung der Retentionszeit von PBDEs und PBDFs.

PBDE	Mono	Di	Tri	Tetra	Penta	Hexa	Hepta	Octa	Nona	Deca
PBDF	DBF*	Mono	Di	Tri	Tetra	Penta	Hexa	Hepta	Octa	
Zeit (min)	5	12	28	35	40	44	48	50		56

* DBF = Dibenzofuran

3.3. Die PentaBDE-Mischung (DE-71™)

Von den PentaBDEs sind BDE 99 und BDE 100 am häufigsten in Umweltproben aufgetreten [Hites, 2004] und haben zugleich den größten Gewichtsanteil in der kommerziellen Mischung DE-71™. Um die einzelnen Kongeneren zu erhalten, wurde eine Trennung der PentaBDE-Mischung DE-71™ mit präparativer HPLC-DAD durchgeführt. Die HPLC-Chromatogramme zeigen den Verlauf der Absorption bei 230 nm, die mit einer Bandbreite von 8 nm registriert wurde und als Referenz die Absorption bei 360 nm mit einer Bandbreite von 100 nm. Abbildung 14 zeigt die Trennung der kommerziellen Mischung DE-71™ mit einer Konzentration von 10,3 g/L auf der präparativen Säule. Es wurden 3 verschiedene Fraktionen manuell gesammelt. Die Daten sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

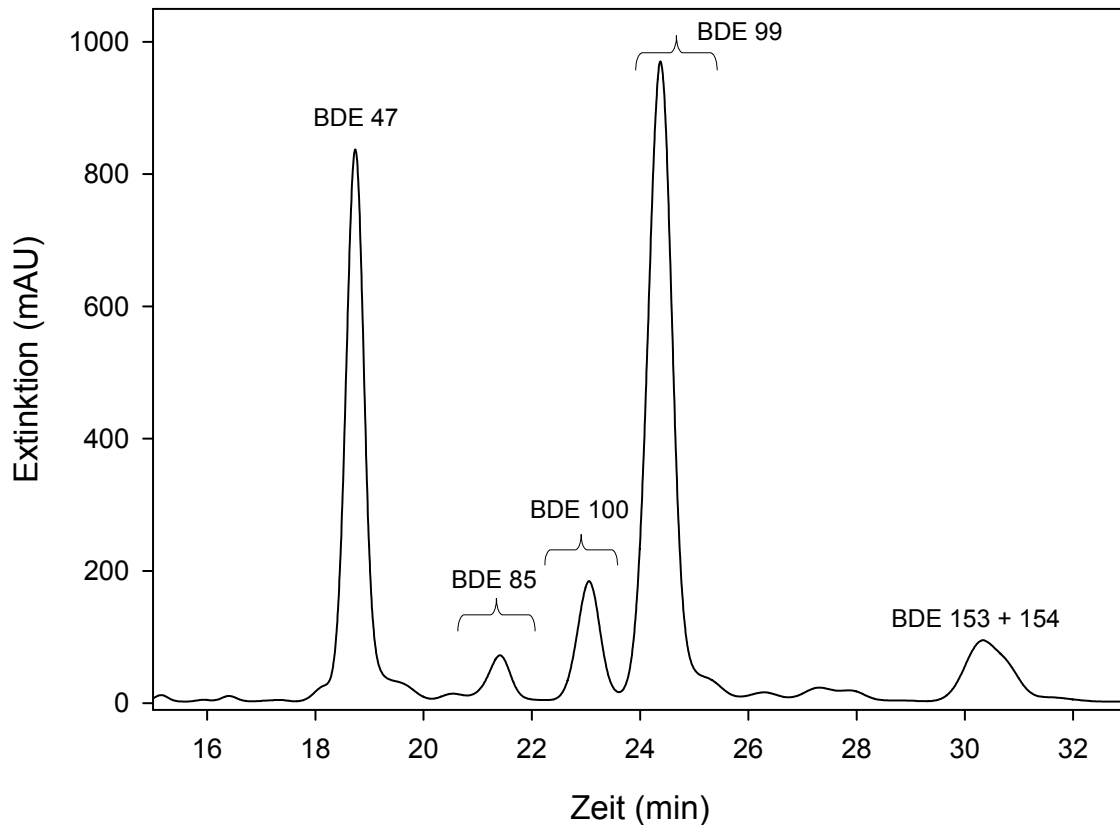


Abb. 14: HPLC-DAD-Chromatogramm der kommerziellen Mischung DE-71™ mit einer Konzentration von 10,3 g/L in THF auf der präparativen Säule.

Tabelle 14: Die Fraktionen, die Zeit und die gesammelten einzelnen Kongeneren.

Fraktion	Zeit	Kongener
1	von 20 bis 22 min	BDE 85
2	von 22 bis 24 min	BDE 100
3	von 24 bis 26 min	BDE 99

Nach der Trennung wurden die Extrakte mit den einzelnen Kongeneren: BDE 85, BDE 99 und BDE 100 (wie in 2.7.2 beschrieben) für die Photolyse vorbereitet. Nach der Bestrahlung wurden die Proben in THF/Hexan (2/1 v/v) mit GC-MS analysiert.

Abbildung 15 zeigt die Gesamtionenstrom-Chromatogramme der kommerziellen PentaBDE-Mischung DE-71™ in halb-logarithmischer Darstellung bei einer Gesamtkonzentration von 841 mg/L und die Standards TriBDE 28 (88,0 mg/L) und DiBDE 15 (92,8 mg/L). Alle drei Lösungen wurden in THF vorbereitet. Auf Basis dieser Chromatogramme wurden die Kongeneren den Retentionszeiten zugeordnet.

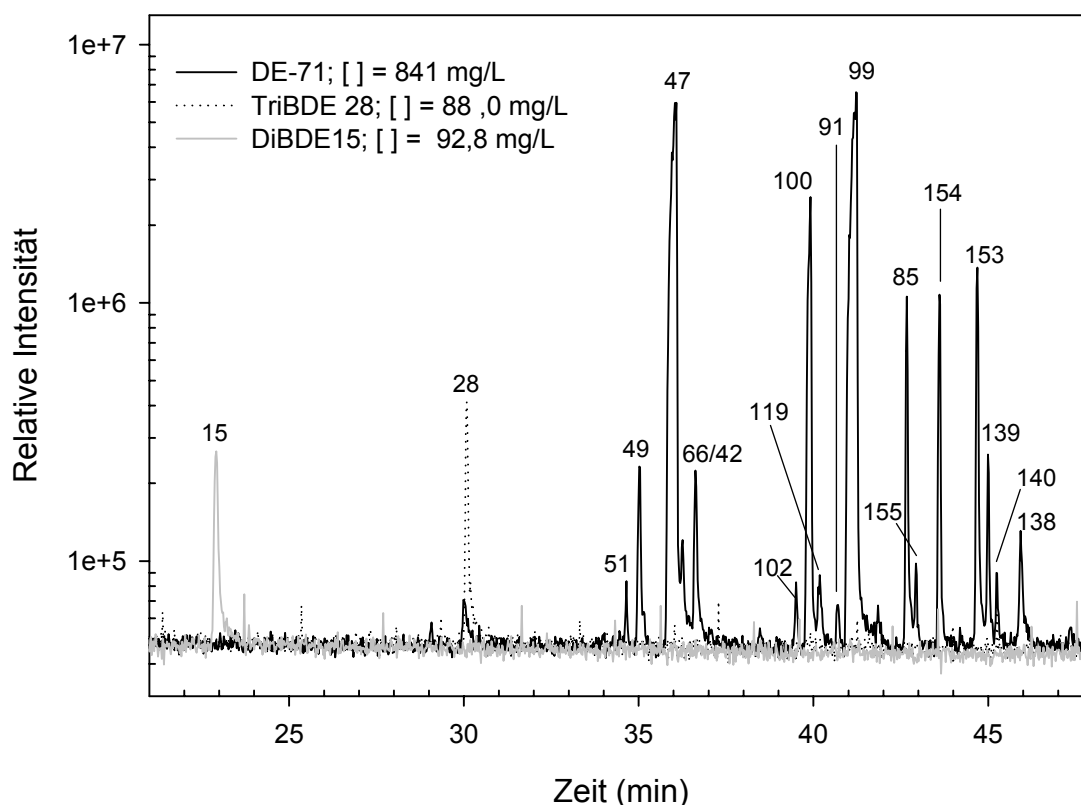


Abb. 15: Gesamtionenstrom-Chromatogramme der kommerziellen PentaBDE-Mischung DE-71™ in halb-logarithmischer Darstellung bei einer Gesamtkonzentration von 841 mg/L und der Standards TriBDE 28 (88,0 mg/L) und DiBDE 15 (92,8 mg/L) in THF.

In Abb. 16 sind Gesamtionenstrom-Chromatogramme aus der Photolyse von BDE 100, 99 und BDE 85 in THF/Hexan (2/1 v/v) mit sechs TL29D16-Lampen dargestellt. Das Chromatogramm von BDE 100 zeigt nach 192 h Bestrahlung Verunreinigungen die mit „V“ gekennzeichnet wurden. Die Massenspektren sind in Anhang G dargestellt. Die Chromatogramme von BDE 99 zeigen einen Peak bei einer Retentionszeit von 39,86 min, der mit „?“ gekennzeichnet wurde. Dieser Peak wurde aufgrund des Massenspektrums als PentaBDE identifiziert. Die Fläche bleibt konstant bis 48 h das entspricht einer langsameren Geschwindigkeitskonstante für die Photolyse dieses PentaBDEs. Möglicherweise ist dieses PentaBDE identisch mit BDE 100 und wurde bei der Trennung durch die präparative HPLC in der Fraktion von BDE 99 mit eingesammelt. Der Peak bei 41,5 min im Chromatogramm von BDE 85 stammt weder von einem PBDE noch von einem PBDF. Er ist eine Verunreinigung und ist in Abb. 16 mit „V“ gekennzeichnet. Das Massenspektrum ist in Anhang H dargestellt.

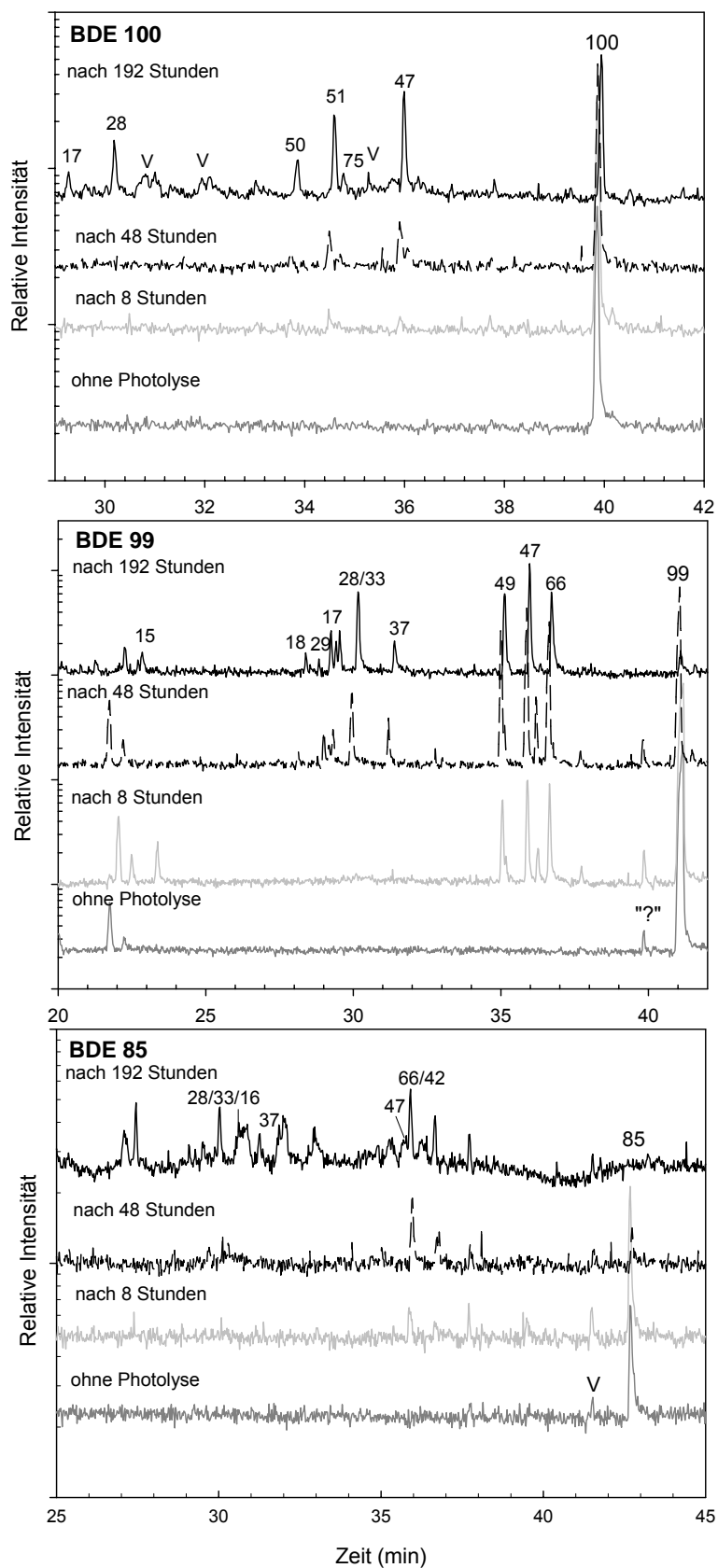


Abb. 16: Gesamtionenstrom-Chromatogramme aus Proben der Photolyse von BDE 100, 99 und BDE 85 in THF/Hexan (2/1 v/v) mit sechs TL29D16-Lampen in halb-logarithmischer Darstellung.

Während der Photolyse von BDE 99, 100 und BDE 85 wird hauptsächlich TetraBDE 47 gebildet. Die Photodebromierung von BDE 47 verläuft vor allem über die Bildung von TriBDE 28, DiBDE 15 und MonoBDE 3 [Palm et al., 2004]. Weitere Arbeiten über die Debromierung von BDE 47 zeigen, dass die Verzweigung für TriBDE 28 95 % und für TriBDE 17 5% beträgt. Von TriBDE 28 werden 95 % zu DiBDE 15 und 5 % zu DiBDE 8 abgebaut. Das Produkt von DiBDE 15 ist hauptsächlich MonoBDE 3 (99 %) [Palm et al., unveröffentlicht Manuskript, 2005].

Das zweithäufigste Produkt von BDE 99 und BDE 85, das durch Photolyse gebildet wird, ist TetraBDE 66. Die Kongeneren TetraBDE 66 und TetraBDE 42 werden auf der DB-5-Säule als Co-elute beobachtet, sowohl von Korytar (2005) als auch im Bericht von Wellington Laboratories (2005). Die Identifizierung von BDE 66 ist aber möglich, da TetraBDE 42 mit Substitution in den Positionen 2,2',3,4' nicht aus PentaBDE 99 mit Substitution in 2,2',4,4',5 gebildet werden kann. Im Fall von BDE 85 ist eine Differenzierung zwischen BDE 66 und 42 schwieriger. Aber es ist zu erwarten, dass BDE 66 am Häufigsten gebildet wird, weil bei diesem Kongener die Debromierung durch den Verlust eines Bromatoms in *ortho*-Position erfolgt. Es wurde bei halogenierten Biphenylen mit Substitution in *ortho* und in einer anderen Position (*meta*, *para*) beobachtet, dass vorzugsweise ein *ortho*-Halogen abgespalten wurde. Dasselbe wurde auch bei polychlorierten Dibenzo-p-Dioxinen bestimmt. [Nestrick, et al., 1980; Choudhry und Hutzinger, 1982; Podoll, et al. 1986; Buser, 1988].

Die beiden Tetra-Kongeneren BDE 51 und 75 sind photochemische Produkte von PentaBDE 100 und wurden ebenfalls als Co-elute in der Arbeit von Korytar et al. (2005) beobachtet. Erwartet wird eine größere Bildung des Kongeners TetraBDE 51, denn die Debromierung geschieht in dem Phenylring, in dem sich die meisten Bromatome als Substituenten befinden. Dieselbe Erklärung wurde für die Photolyse des BDE 100 in der Arbeit von Sánchez-Prado et al. (2006) herangezogen. Dort wurde die Photolyse von Tetra- bis HexaBDEs in einer wässrigen Lösung mit Sonnenlicht und mit einer Xenon-Lampe (NXe 1500 B) durchgeführt. In der Dissertation von Zeng (2007) wurde die Photolyse von BDE 99, 100, 184 und 209 in Isooctan mit einem Rayonet RPR-100 Photolyse-Karussell und einer Hg-Niederdrucklampe RMR-2537 A bei 254 nm durchgeführt. Die Photolyseprodukte von BDE 100 wurden BDE 47 > BDE 75 > BDE 51 > BDE 50 zugeordnet. Im diesem Fall stimmt die Zuordnung nicht mit der Erwartung einer stärkeren Bildung des Kongeners durch den Verlust des Bromatoms in dem Phenylring mit höherem Bromierungsgrad überein. Zeng ordnete BDE 75 als zweitwichtigstes photolytisches Produkt von BDE 100 zu. Diese Identifizierung basierte auf der Bildungsenthalpie, die über das GAM-Modell bestimmt wurde. Die Reihung der Bildungsenthalpien wurde für BDE 75 < BDE 51 < BDE 50 berechnet. Die Retentionszeit spielt hier keine große Rolle und hilft nicht bei der Differenzierung von BDE 75 zu BDE 51, da bei allen drei Arbeiten die Zuordnung der Retentionszeit aus der Arbeit von

Korytar et al. (2005) benutzt wurde. Es ist auch zu beobachten, dass trotz unterschiedlicher experimenteller Bedingungen die Muster der photolytischen primären Produkte aus BDE 100 und BDE 99 in allen drei Arbeiten identisch sind.

Die TriBDE-Kongeneren BDE 28, 33 und BDE 16 sind Co-elute, wie bei Rayne und Ikonomou (2005) und Korytar et al. (2005) beschrieben. Bei der Photolyse von BDE 99 kann TriBDE 16 (2,2',3) nicht gebildet werden, so dass die Tri-Kongeneren mit der Retentionszeit 30,1 min nur BDE 28 oder BDE 33 sein können. Wegen der Vorläufer BDE 47 und BDE 66 ist mit großer Wahrscheinlichkeit BDE 28 verantwortlich für diesen Peak. Außerdem ist der potenzielle Vorläufer von TriBDE 33 (2',3,4) TetraBDE 48 (2,2',4,5). Dieses Kongener konnte nach 8 Tagen Photolyse nur durch mathematische Berechnungen ermittelt werden, was auf eine geringe Konzentration schließen lässt. Bei PentaBDE 85 sind alle erwarteten TriBDEs Co-elute, wobei wahrscheinlich BDE 28 am häufigsten gebildet wird. In Tabelle 15 sind die Photolyseprodukte der drei BDE-Kongeneren BDE 99, 100 und 85 zusammengefasst.

Tabelle 15: Abbauprodukte der Photolyse von BDE 99, 100 und 85 mit sechs TL29D16-Lampen in THF/Hexan (2/1 v/v).

Zahl der Bromatome	Kongener	RT (min)	Häufigkeit nach 8 Tagen	Position der Br Atome					
				Ring 1			Ring 2		
5	2,2',4,4',5 BDE 99	41,1	95 % Verlust	o	p	m	o	-	p
4	2,3',4,4' BDE 66	36,7	Hauptprodukt	-	p	m	o	-	p
	2,4,4',5 BDE 74	36,3		o	p	m	-	-	p
	2,2',4,4' BDE 47	35,9	Hauptprodukt	o	p	-	o	-	p
	2,2',4,5 BDE 48	35,2		o	p	m	o	-	-
	2,2',4,5' BDE 49	35,1	Hauptprodukt	o	-	m	o	-	p
3	3,4,4' BDE 37	31,3		-	p	m	-	-	p
	2,4,4' BDE 28	30,1	Hauptprodukt	o	p	-	-	-	p
	2',3,4 BDE 33			-	p	m	o	-	-
	2,4',5 BDE 31	29,4		o	-	m	-	-	p
	2,3',4 BDE 25	29,3		-	-	m	o	-	p
	2,2',4 BDE 17	29,2		o	p	-	o	-	-
	2,4,5 BDE 29	29,0		o	p	m	-	-	-
	2,2',5 BDE 18	28,4		o	-	m	o	-	-
2	4,4' BDE 15	22,8		-	p	-	-	-	p
5	2,2',4,4',6 BDE 100	39,9	53 % Verlust	o	p	o	o	-	p
4	2,2',4,4' BDE 47	35,9	Hauptprodukt	o	p	-	o	-	p
	2,4,4',6 BDE 75	34,8		o	p	o	-	-	p
	2,2',4,6' BDE 51	34,6	Hauptprodukt	o	-	o	o	-	p
	2,2',4,6 BDE 50	33,9		o	p	o	o	-	-
3	2,4,4' BDE 28	30,2		o	p	-	-	-	p
	2,2',4 BDE 17	29,3		o	p	-	o	-	-
5	2,2',3,4,4' BDE 85	42,7	> 99 % Verlust	o	m	p	o	-	p
4	2,3',4,4' BDE 66	36,7	Hauptprodukt	-	m	p	o	-	p
	2,2',3,4' BDE 42			o	m	-	o	-	p
	2,2',4,4' BDE 47	35,9	Hauptprodukt	o	-	p	o	-	p
3	3,4,4' BDE 37	31,3	Hauptprodukt	-	m	p	-	-	p
	2,4,4' BDE 28	30,1	Hauptprodukt	o	-	p	-	-	p
	2',3,4 BDE 33			-	m	p	o	-	-
	2,2',3 BDE 16			o	m	-	o	-	-

3.3.1. Die Geschwindigkeitskonstanten und die Quantenausbeuten

Die Konzentrationen (c) der einzelnen Penta-Kongeneren wurde auf Basis der Arbeit von Konstantinov et al. (2005) berechnet, in der folgende Gewichtsprozente für die BDEs in der kommerziellen Mischung DE-71™ durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie bestimmt wurden: BDE 99 42,5 %, BDE 100 10,90 % und BDE 85 3,18 %. Die Anfangskonzentrationen (c_0) bei den Bestrahlungsexperimenten in der Karussell-Bestrahlungsapparatur und in dem Gesichtsbräuner wurden in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Anfangskonzentrationen in mg/L von BDE 85, 99 und BDE 100 bei den Photolyseexperimenten in der Karussell-Bestrahlungsapparatur und mit dem Gesichtsbräuner.

Kongener	Konzentration (mg/L)	
	Karussell-Bestrahlungsapparatur (XOP-Lampe + 1,5 mm Filter*)	Gesichtsbräuner (TL29 D16-Lampe)
BDE 85	6	8
BDE 99	68	178
BDE 100	31	42

* Filter aus Duranglas

Abbildungen 17 und 18 zeigen Konzentrationsmuster in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit und die Geschwindigkeitskonstante für den photolytischen Abbau der drei Penta-Kongeneren nach der Bestrahlung mit der XOP-Lampe und den TL29D16-Lampen. Die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung wurden nach Gleichung (4.0) berechnet:

$$k = \frac{\ln\left(\frac{c_0}{c_t}\right)}{t} \quad (4.0)$$

In Abb. 19 sind für die einzelnen Penta-Kongeneren die Konzentrationsmuster und die Abbauprodukte in Abhängigkeit von der Zeit für die Experimente mit den TL29D16-Lampen dargestellt.

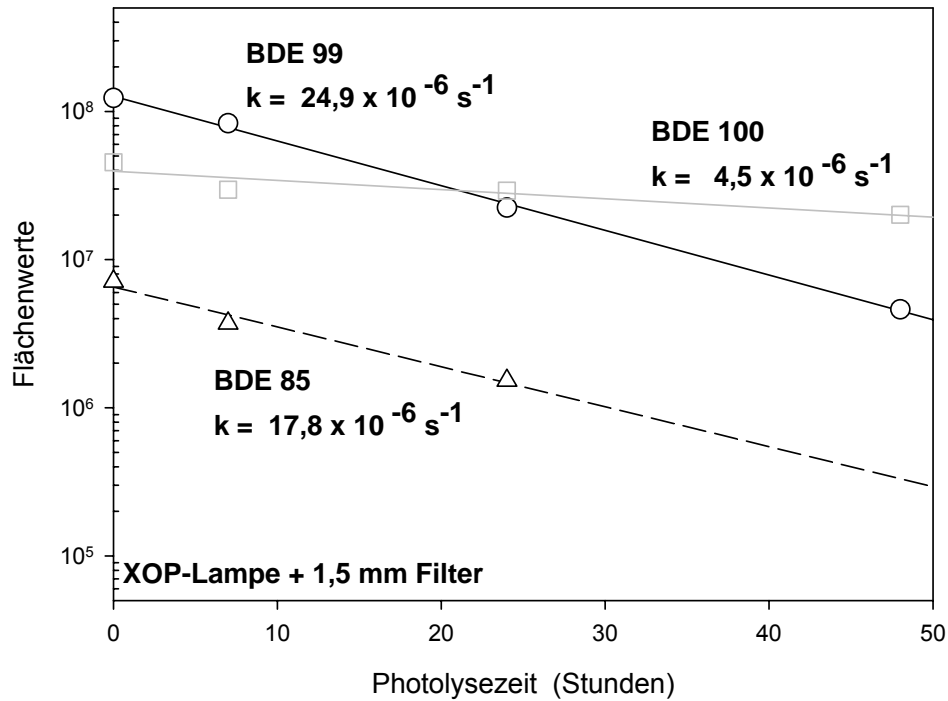


Abb. 17: Photoabbau mit der XOP-Lampe mit einem Filter mit 1,5 mm Wandstärke von BDE 99 (68 mg/L), BDE 100 (31 mg/L) und BDE 85 (6 mg/L) in THF/Hexan (2/1 v/v) in halb-logarithmischer Darstellung. Die Flächenwerte stammen aus der GC-MS-Analyse.

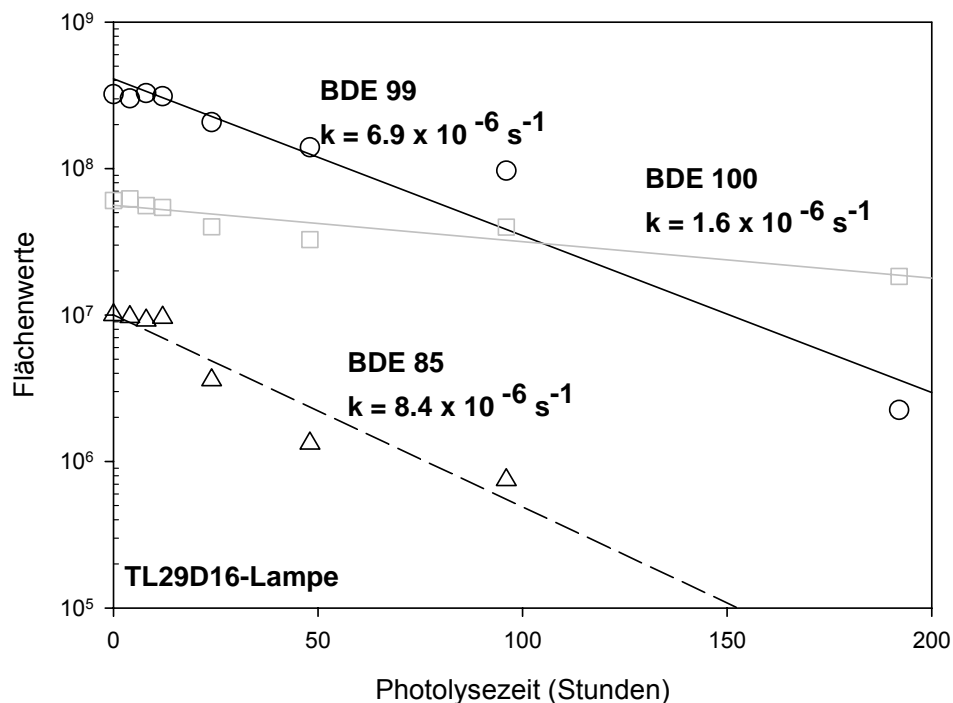


Abb. 18: Photoabbau von BDE 99 (178 mg/L), BDE 100 (42 mg/L) und BDE 85 (8 mg/L) in THF/Hexan (2/1 v/v) mit den TL29D16-Lampen in halb-logarithmischer Darstellung. Die Flächenwerte stammen aus der GC-MS-Analyse.

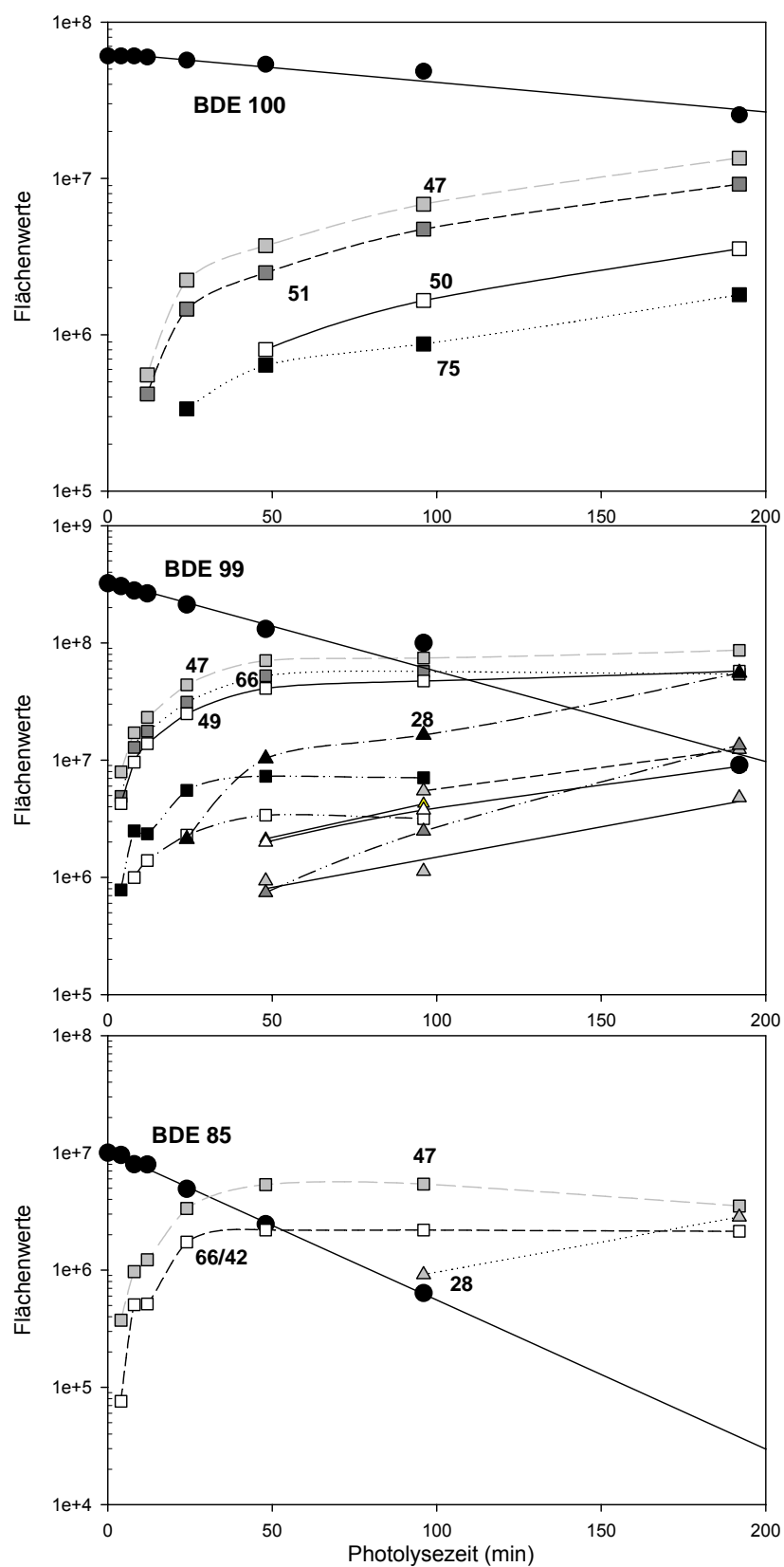


Abb. 19: Abbau von BDE 100 (42 mg/L), BDE 99 (178 mg/L) und BDE 85 (8 mg/L) und Photolyseprodukte in THF/Hexan (2/1 v/v) unter Bestrahlung mit den TL29D16-Lampen in halb-logarithmischer Darstellung. Penta-Kongeneren (Kreise), Tetra (Quadrat) und Tri-Kongeneren (Dreiecke).

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Debromierung von BDE 85 und BDE 99 mit beiden Lampen (XOP und TL29D16) sind deutlich größer als die von BDE 100. In dem Phenylring mit den meisten Bromatomen haben BDE 85 und 99 dasselbe Substitutionsmuster (*ortho*, *meta* und *para*), während BDE 100 zwei Bromatome in *ortho*-Position besitzt. Das UV-Spektrum (Abb. 20) von BDE 100 zeigt eine schwächere Absorption bei langen Wellenlängen als das von BDE 85 und 99. Diese führt zu einer niedrigeren Überlappung mit dem Emissionsspektrum der beiden Lampen.

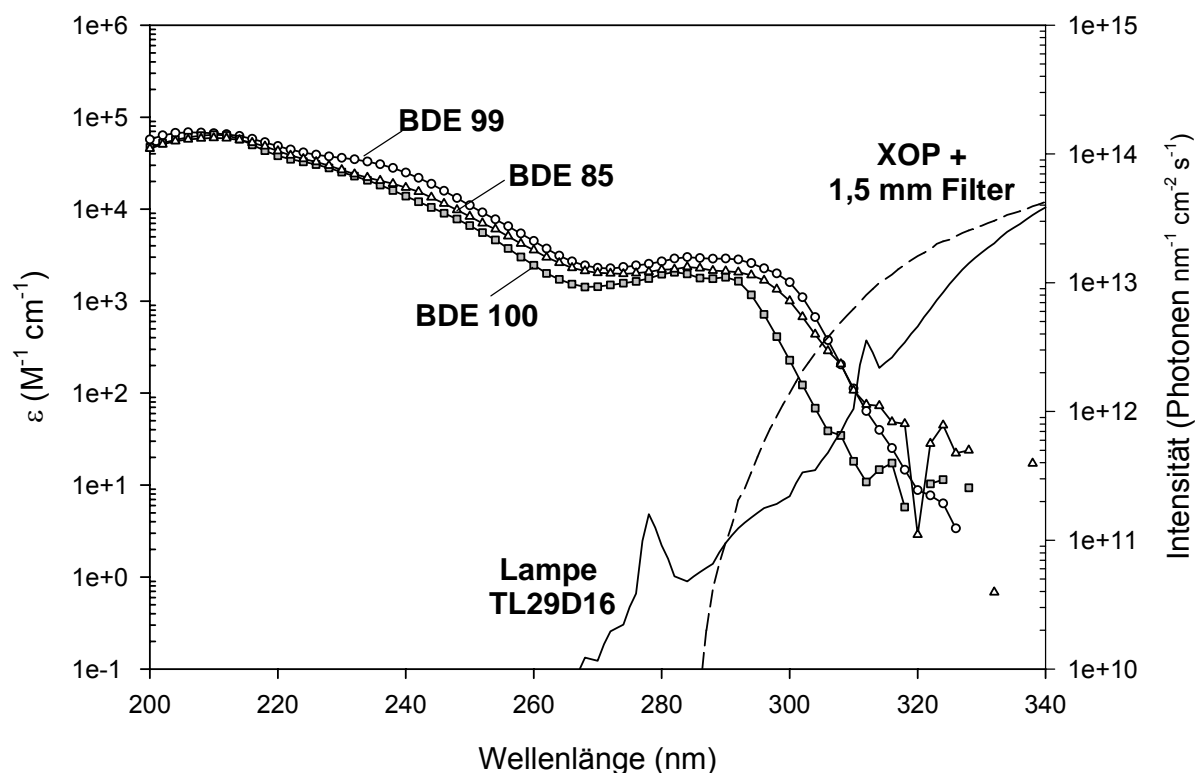


Abb. 20: UV-Spektren von BDE 85, 99 und BDE 100 aus der kommerziellen Mischung DE-71™, nach Trennung mit der analytischen HPLC und Lichtintensität der beiden verwendeten Lampentypen (XOP und TL29D16) in halb-logarithmischer Darstellung.

Abbildungen 21 und 22 zeigen das Produkt der Lampenintensität der XOP und der TL29D16 und der angepassten Gauss-Funktionen von UV-Spektren bei den entsprechenden Wellenlängen der PentaBDEs: 85, 99 und 100. An die UV-Spektren wurden für alle PBDEs Gauss-Funktionen angepasst, die in Anhang I dargestellt sind. In Abb. 22 wurden zwei Peaks der TL29D16-Lampen bei 302 und 312 nm als Quecksilberlinien identifiziert [Calvert und Pitts Jr., 1966]. Ein dritter Peak bei 278 nm enthält zwei Quecksilberlinien bei 275,3 und 280,4 nm die vom verwendeten Monochromator nicht aufgelöst wurden.

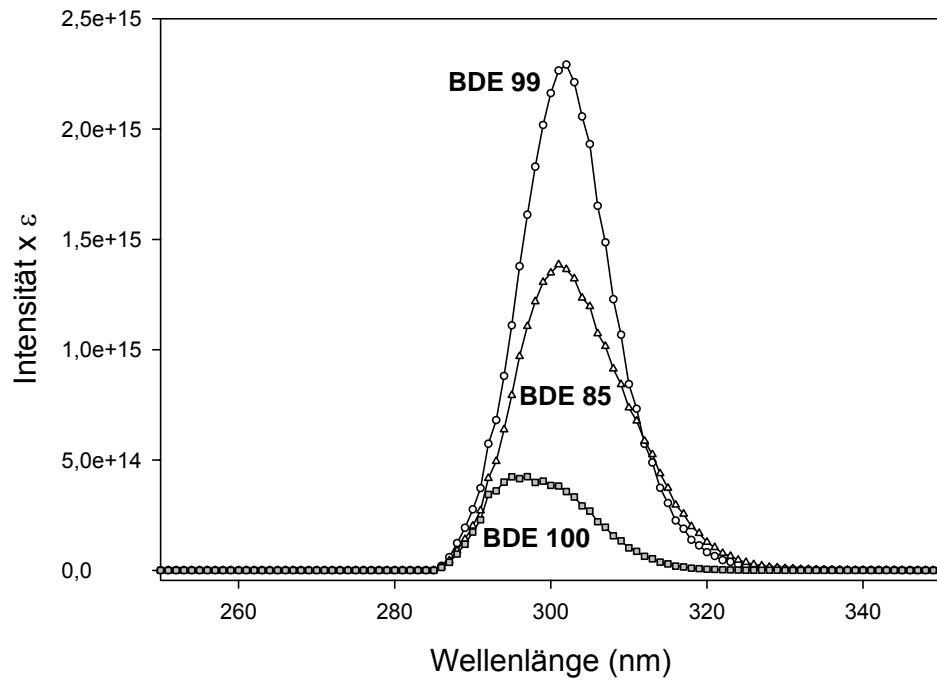


Abb. 21: Das Produkt der Lampenintensität XOP mit einem Filter mit 1,5 mm Wandstärke in (Photonen $\text{nm}^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) und des Extinktionskoeffizienten (angepasste Gauss-Funktionen) der drei PentaBDEs: 85, 99, und 100 bei den entsprechenden Wellenlängen.

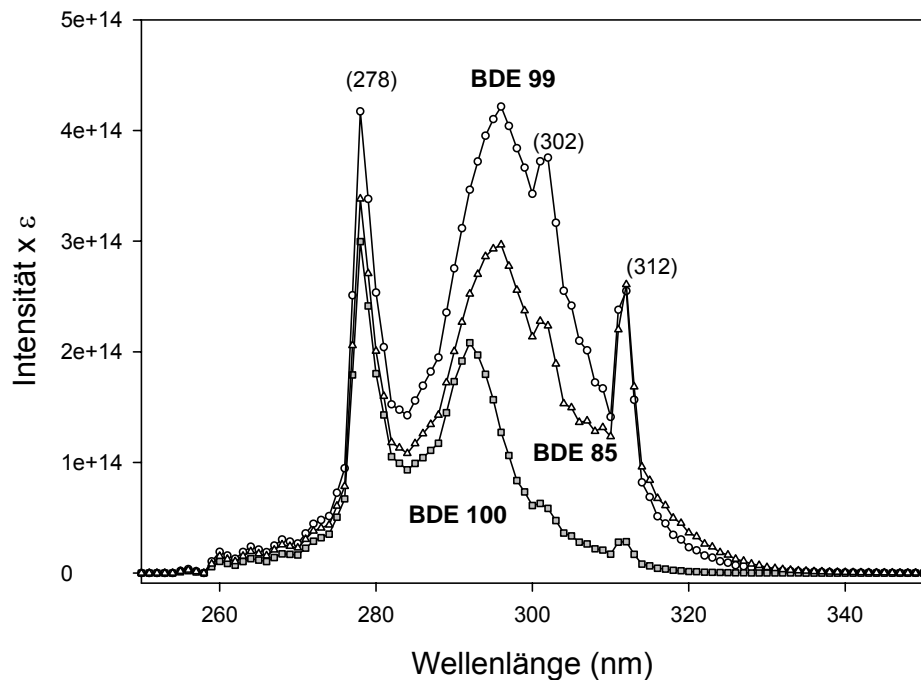


Abb. 22: Das Produkt der Lampenintensität TL29D16 in (Photonen $\text{nm}^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) und des Extinktionskoeffizienten (angepasste Gauss-Funktionen) der drei PentaBDEs: 85, 99, und 100 bei den entsprechenden Wellenlängen. In Klammern sind die Wellenlängen der identifizierten Quecksilberlinien angegeben.

Die theoretische Geschwindigkeitskonstante ($k_{theor.}$) wurde aus der Summe des Produkts der Lampenintensität (I), der Quantenausbeute (Φ) und des Wirkungsquerschnitts (σ) im Wellenlängenbereich von 250 bis 350 nm in 1nm-Schritten bestimmt, wie in Gleichung 5.0 beschrieben:

$$k_{theor.} = \sum_{\lambda=250}^{\lambda=350} I \times \Phi \times \sigma \quad (5.0)$$

Die Quantenausbeute kann maximal den Wert $\Phi = 1$ erreichen.

Der Wirkungsquerschnitt hat die Einheit cm^2 und es wird der natürliche Logarithmus zur Basis e verwendet. Für Messungen in Lösung wird der molare dekadische Extinktionskoeffizient (ε) zur Basis 10 verwendet. Für beide Größen besteht der folgende Zusammenhang:

$$\sigma \times \frac{N_A}{1000 \times \ln 10} = \varepsilon \quad (5.1)$$

wobei:

$$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ (Avogadrosche Konstante)}$$

Die theoretische Geschwindigkeitskonstante für die Photolyse in Lösung wird wie in Gleichung (5.2) beschrieben berechnet:

$$k_{theor.} = \frac{\ln 10 \times 1000}{6,02 \times 10^{23}} \times \sum_{\lambda=250}^{\lambda=350} I \times \varepsilon \quad (5.2)$$

Die Quantenausbeuten (Φ) wurden nach Gleichung (6.0) berechnet:

$$\Phi = \frac{k_{beobachtet}}{k_{theoretische}} \quad (6.0)$$

Tabelle 17 fasst die beobachteten (beob.) und die theoretischen (theor.) Geschwindigkeitskonstanten und die Quantenausbeuten der PentaBDEs 85, 99 und 100 unter beiden Versuchsbedingungen zusammen: in der Karussell-Bestrahlungsapparatur mit einer XOP-Lampe und einem geeigneten Filter mit 1,5 mm Wandstärke und mit dem Gesichtsbräuner mit sechs TL29D16-Lampen.

Tabelle 17: Die beobachteten (beob.) und die theoretischen (theor.) Geschwindigkeitskonstanten und Quantenausbeuten der PentaBDEs 85, 99 und 100 in THF/Hexan (2/1 v/v) mit den beiden Lampen: XOP und TL29D16.

	Karussell-Bestrahlungsapparatur			Gesichtsbräuner			
	(XOP-Lampe + 1,5 mm Filter)			(TL29D16-Lampen)			
	k beob. ($\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)	k theor. ($\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)	Φ	k beob. ($\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)	k theor. ($\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)	Φ	Φ Mittelwert $\pm \sigma$
BDE 85	17,8	92,5	0,19	8,4	32,1	0,26	0,22 \pm 0,04
BDE 99	24,9	128,9	0,19	6,9	42,1	0,16	0,17 \pm 0,02
BDE 100	4,5	26,7	0,17	1,6	16,5	0,10	0,13 \pm 0,04

Die größere Quantenausbeute für BDE 85 verursacht den schnelleren Photoabbau dieses Penta-Kongeneren im Vergleich zu BDE 99 und BDE 100. BDE 100 hat eine kleinere Quantenausbeute und diesem Ergebniss zufolge wurde eine langsamere Geschwindigkeitskonstante unter beiden Bestrahlungsbedingungen (Karussell-Bestrahlungsapparatur und Gesichtsbräuner) beobachtet. BDE 100 wurde als das photostabilste von den drei Penta-Kongeneren aus der kommerziellen Mischung DE-71™ bestimmt.

Es liegen keine Daten aus der Literatur zum Vergleich der Quantenausbeute dieses PentaBDEs aus eigenen Photolyseexperimenten vor. Palm et al. (unveröffentlichtes Manuskript, 2005) haben die Quantenausbeute des BDE 99 in THF aus der Photolyse des BDE 153 mit 0,49 berechnet. In dieser Arbeit von Palm et al. wurden die Quantenausbeuten zwischen 0,50 (BDE 153) und 0,21 (HeptaBDE) bestimmt.

3.3.2. Die Lebensdauer und Halbwertszeit

Tabelle 18 zeigt die Lebensdauern (τ) und die Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) der drei Penta-Kongeneren BDE 85, BDE 99 und BDE 100 unter beiden Versuchsbedingungen. Die Lebensdauer wurde mit der Gleichung (7.0) berechnet:

$$\tau = \frac{1}{k_{beob.}} \quad (7.0)$$

Die Halbwertszeit wurde mit der Gleichung (8.0) berechnet:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{beob.}} \quad (8.0)$$

Tabelle 18: Lebensdauern und Halbwertszeiten von BDE 85, 99 und BDE 100 in THF/Hexan (2/1 v/v) bei der Bestrahlung mit einer XOP-Lampe und sechs TL29D16-Lampen.

	Karussell-Bestrahlungsapparatur (XOP-Lampe + 1,5 mm Filter)		Gesichtsbräuner (TL29D16-Lampen)	
	τ (h)	$t_{1/2}$ (h)	τ (h)	$t_{1/2}$ (h)
BDE 85	15,6	10,9	33,0	23,1
BDE 99	11,1	7,8	40,2	28,2
BDE 100	61,7	43,2	173,6	121,5

Aus Tabelle 18 ist ersichtlich, dass die Lebensdauer bzw. die Halbwertszeiten für BDE 100 um den Faktor 5 größer sind als die von BDE 99 und BDE 85. Eriksson et al. (2004) bestimmten die Halbwertszeit für verschiedene PBDEs in Methanol/Wasser (80/20). Die Unterschiede zwischen dem langsamsten (Hepta BDE 77) und schnellsten (DecaBDE 209) BDE liegen bei dem ca. 700-fachen. Die in jener Arbeit bestimmte Halbwertszeit für BDE 99 beträgt 64 h. Die von Sánchez-Prado et al. (2006) unter verschiedenen Versuchsbedingungen (Photo-SPME und in wässriger Photolyse) ermittelten Halbwertszeiten zeigen, dass BDE 99 etwa 2-mal schneller photolysiert wird als BDE 100. Die Experimente wurden unter Sonnenlicht (Santiago de Compostela, Spanien, 42°52'N, 8°33'W) von 10:00 Uhr bis 20:00 Uhr im Juli und unter einen Sonnensimulator (Xenon-Lampe, NXe 1500B) durchgeführt. Die Lampenintensität betrug etwa 550 W/m², welches einer Einstrahlung von 1980 kJ/m² pro Stunde entsprach. In beiden Experimenten liegen die Halbwertszeiten für BDE 99 und BDE 100 unter 8 min. Ein genaues Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten (bzw. der Lebensdauer und Halbwertszeit) und der Struktur (Position der Bromatome im Molekül) der BDEs konnte bis jetzt nicht exakt beschrieben werden.

3.4. Die OctaBDE-Mischung (DE-79™)

3.4.1. Identifizierung der Kongeneren

Um die Abbauprodukte der kommerziellen Octa-Mischung DE-79™ zu identifizieren, wurden zuerst die kommerziellen Mischungen Octa (DE-79™) und Penta (DE-71™), der BDE 47-Standard und BDE 209 von Aldrich mit dem HPLC-DAD analysiert (Abb. 23). Die Kongeneren wurden auf Basis der HPLC-DAD-Analyse von Palm et al. (2003), der ^1H NMR-Analyse von Preiss et al. (2005), der ^1H NMR und GC-MS-Analyse von Konstantinov et al. (2005, 2006), der HPLC-DAD und ^1H NMR Analyse von Gaul et al. (2005), der GC-MS-Analyse des Berichts von Wellington Laboratories (2005) und von La Guardia et al. (2006) bestimmt. Die Kongeneren, die Retentionszeiten, die Flächen der Peaks und die Gewichtsanteile der oben zitierten Arbeiten sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

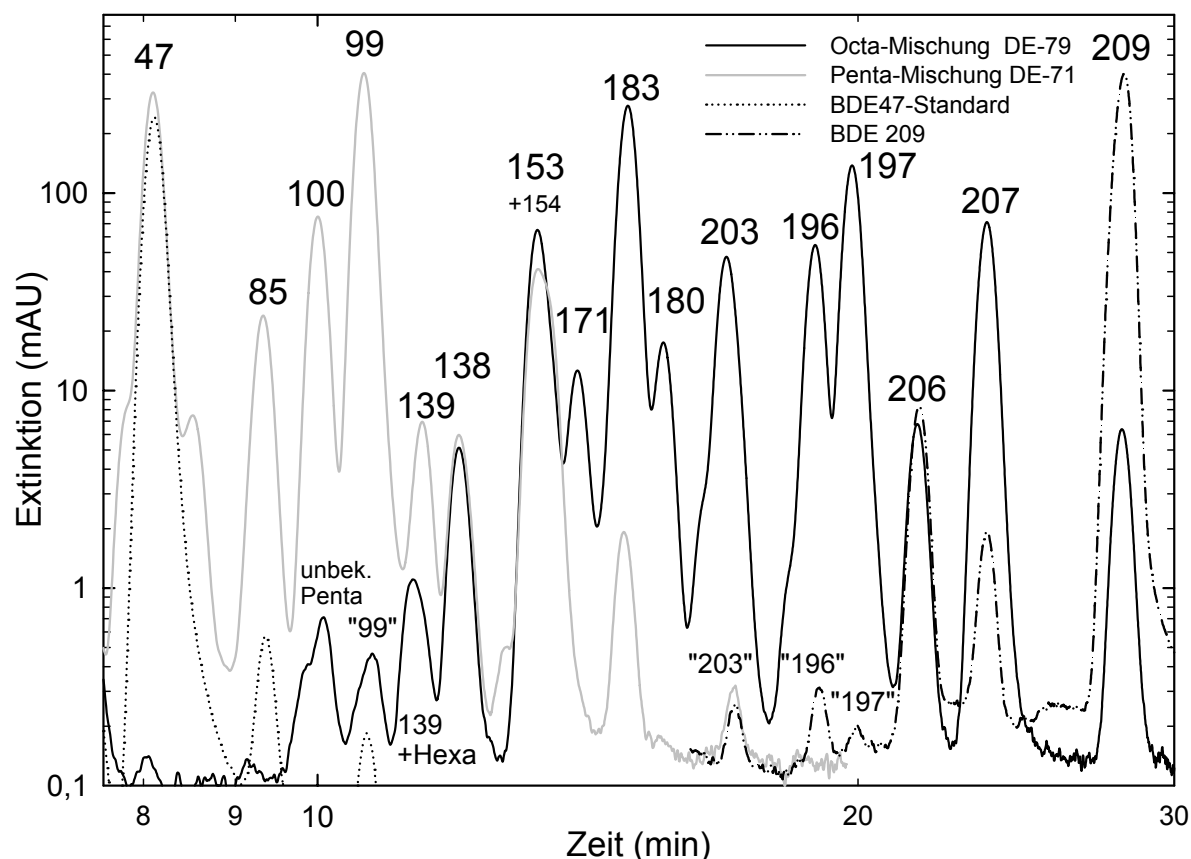


Abb. 23: Analytische HPLC-DAD-Chromatogramme des BDE 47-Standards (231 mg/L), der kommerziellen Penta-Mischung DE-71™ (751 mg/L), der Octa-Mischung DE-79™ (710 mg/L) und von BDE 209 von Aldrich (670 mg/L) bei 230 nm in doppelt-logarithmischer Darstellung.

Tabelle 19: Kongeneren, Retentionszeiten und Flächen der Peaks der Chromatogramme von Abb. 23, die Gewichtsanteile von Konstantinov, Preiss, Gaul und La Guardia.

Kongener	RT (min)	Fläche (mAU*s) BDE47	Fläche (mAU*s) DE-71™	Konstantinov (2005) DE-71™ w/w (%) (¹ H NMR)	Fläche (mAU*s) DE-79™	Preiss (2005) DE-79™ w/w (%) (¹ H NMR)	Gaul (2005) DE-79™ w/w (%) (¹ H NMR)	Konstantinov (2006) DE-79™ w/w (%) (¹ H NMR)	La Guardia (2006) DE-79™ w/w (%) (GC-MS)	Fläche (mAU*s) DecaBDE Aldrich
BDE47	8,11	2808	3841	33,0	-	-	-	-	-	-
BDE85	9,37	7	332	3,18	-	-	-	-	-	-
BDE100	10,07	-	1080	10,90	-	-	-	-	-	-
BDE99	10,69	2	6012	42,5	-	-	-	0,010 ^{b)}	-	-
BDE139?	11,53	-	118	0,16	19	-	-	0,057 ^{b)}	-	-
BDE138	12,09	-	111	0,24	87	-	-	0,446	0,62	-
BDE153+154	13,39	-	1092	3,75 + 3,00	1319	7,3 + 1,2	6,17 + 0,93	7,34 + 0,974	8,66 + 1,07	-
BDE171	13,95	-	-	-	260	1,6	0,9	1,65	1,81	-
BDE183	14,88	-	(36) ^{a)}	0,02	5736	36	37,2	35,6	42	-
BDE180	15,58	-	-	-	372	2,2	0,89	2,15	1,7	-
BDE203	16,89	-	3	-	1253	6,2	4,07	2,28	4,4	2
BDE196	18,93	-	-	-	1429	9,1	9,16	10,8	10,5	4
BDE197	19,84	-	-	-	3765	19	21,6	19,1	22,2	<1
BDE206	21,58	-	-	-	196	0,7	0,9	0,411	1,38	239
BDE207	23,59	-	-	-	2276	13,1	13,7	14,8	11,5	53
BDE209	28,05	-	-	-	234	-	-	-	1,31	15790

a) Hochreiner Peak, aber das UV-Spektrum stimmt nicht mit BDE 183 überein.

b) Analyse bei GC-HRMS

Die Übereinstimmung der Retentionszeiten von BDE 99, 138 und 153 (Co-elute mit 154) aus der Mischung DE-71™ mit den Kongeneren der Mischung DE-79™ ist eindeutig. Der verbreiterte Peak (genannt 139) in DE-79™ enthält ein weiteres Kongener (wahrscheinlich BDE 140, oder 149 oder noch ein unbekanntes HexaBDE). Diese Hypothese basiert auf der quantitativen Analyse von Konstantinov et al. (2005, 2006) der Mischungen DE-71™ und DE-79™.

Die UV-Absorption der Peaks „Penta unbekannt“ und „99“ in der Mischung DE-79™ waren zu schwach für eine direkte Identifizierung, aber wegen der Übereinstimmung des Gewichtsanteils (Konstantinov et al., 2005) ist anzunehmen, dass „99“ tatsächlich BDE 99 ist. Die Vermutung liegt nahe, dass das so genannte „Penta unbekannt“ aus BDE 119 oder einem nicht identifiziertem PentaBDE mit einem Gewichtsanteil von 0,010 % aus GC-HRMS-Analyse von Konstantinov et al. (2005) resultiert. BDE 100 wurde in derselben Arbeit von Konstantinov allerdings nicht gefunden.

Bei der kleinen Schulter von BDE 203 (ca. 2,7 % w/w, aus einer Anpassung von Gauss-Funktionen) und BDE 196 (ca. 5,0 % w/w, Anpassung von Gauss-Funktionen) kann es sich um Spuren von BDE 201, 194 oder eines unbekannten OctaBDEs handeln, die bei Konstantinov et al. (2006) identifiziert wurden. Die angepassten Gauss-Funktionen sind in Anhang J dargestellt.

3.4.2. Die Photolyse in der Karussell-Bestrahlungsapparatur

Die Photolyse von DE-79™ wurde in einer Karussell-Bestrahlungsapparatur mit einer XOP-Lampe und einem geeigneten Filter aus Duranglas mit 1,5 mm Wandstärke durchgeführt. Die Bestrahlungszeiten der Experimente lagen bei 1, 2, 3, 4, 5, 6, 24 und 48 Stunden. Typische HPLC-DAD-Chromatogramme sind in Abb. 24 dargestellt. Der Verlauf der Photolyse zeigt einen schnellen Abbau von DecaBDE 209 und NonaBDE 207 und gleichzeitig die Bildung von vielen Produkten mit einem strukturierten UV-Spektrum, die als polybromierte Dibenzofurane zugeordnet wurden. Das Chromatogramm weist nach 2 Stunden Photolyse eine frühe Bildung von polybromierten Dibenzofuranen auf. Nach 6 Stunden und 48 Stunden haben die Produkte weiter zugenommen. Die Bildung von PBDFs aus BDE209 wurde zuerst in der Arbeit von Watanabe und Tatsukawa (1987) beobachtet. Das DecaBDE war in n-Hexan gelöst und wurde mit Sonnenlicht bestrahlt. Als Ergebnis zeigte sich die Bildung von Nona- bis TetraBDEs und Hexa- bis MonoBDFs. Die PBDFs sind als extrem photolabile Komponenten bekannt [Buser, 1988 und Lenoir et al., 1991].

Die Lücke bei 7 min Retentionszeit stammt vom Auslöschen des irreführenden Peaks vom Stabilisator des verwendeten THF (2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol), der (bei konstanter Trennleistung) in allen Chromatogrammen die gleiche Höhe besitzt. Die Intensität des Peaks zwischen BDE 207 und 209 war zu klein für eine sichere Identifizierung durch das UV-Spektrum.

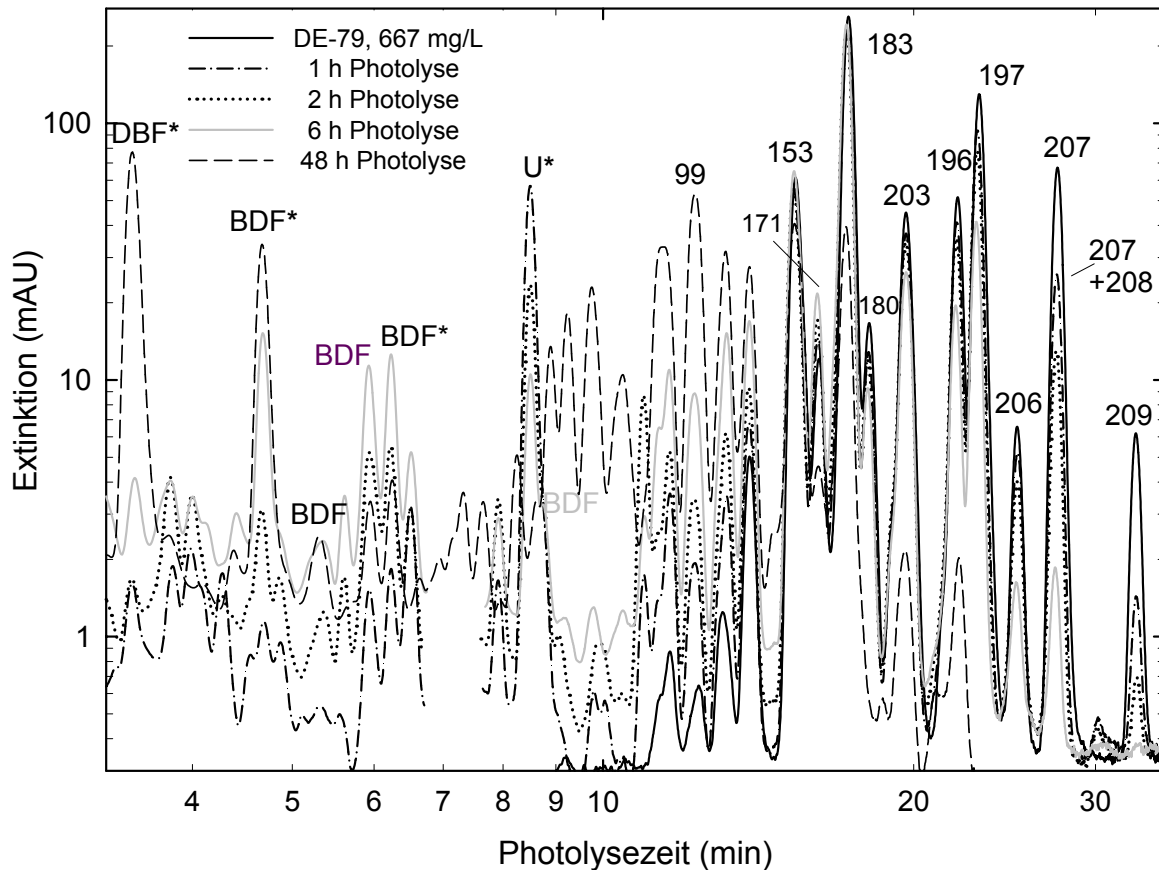


Abb. 24: HPLC-DAD-Chromatogramme vor und nach der Photolyse (1, 2, 6 und 48 Stunden) der kommerziellen Mischung DE-79™. Die Erhöhung der Basislinie zwischen 3 und 15 min ergab sich aus den zahlreich vorhandenen Photolyseprodukten. Die als „BDF“ bezeichneten Peaks wurden als polybromierte Dibenzofurane identifiziert. Der Peak „U*“ wies ein unbekanntes UV-Spektrum auf, das den Dioxinen ähnelt. Der Peak bei 7 min wurde von den Chromatogrammen entfernt, da er als Stabilisator des verwendeten THFs identifiziert wurde.

Ein unbekanntes Produkt (Retentionszeit von 8,5 min und mit „U*“ in Abb. 24 bezeichnet), hat sein Maximum nach einer Stunde Bestrahlung und es ist nach 48 Stunden weitgehend verschwunden. Dieses so genannte „U*“ hat ein Maximum der Absorption bei

236 nm. Das bedeutet, es ist weder ein PBDE noch ein PBDF sondern möglicherweise ein Dioxin. Abb. 25 zeigt das UV-Spektrum von „U*“ im Vergleich mit den UV-Spektren von Dioxin-Standards.

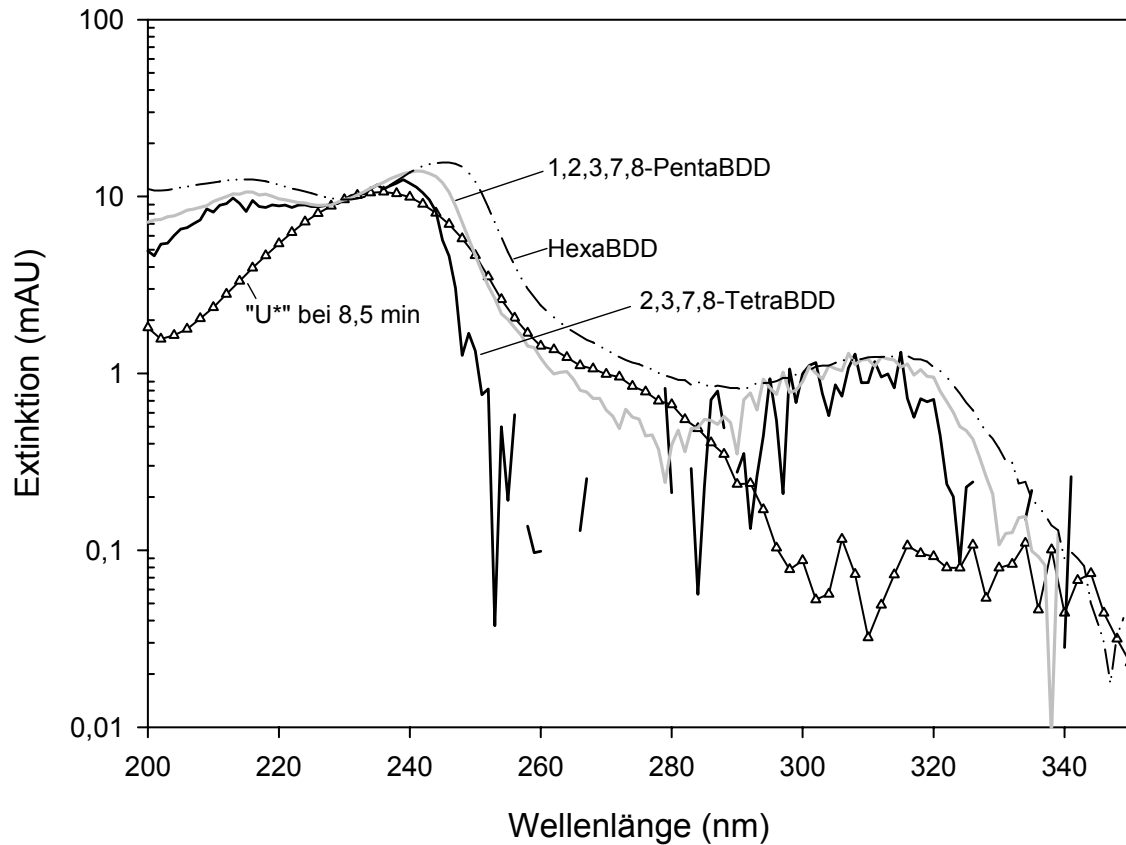


Abb. 25: UV-Spektren in halb-logarithmischer Darstellung des unbekannten Peaks „U*“ und der toxischen 2,3,7,8-Dioxine: Tetra-, Penta- und HexaBDD.

UV-Absorptionsspektren verschiedener polychlorierter Dibenzo-p-Dioxine von Poland und Yang (1972) und Gray et al. (1976) zeigen zwei Hauptbanden. Die erste, weitaus intensivere befindet sich im Wellenlängenbereich von 248 - 261 nm und die zweite zwischen 293 und- 318 nm. Durch den Vergleich der Standard-Spektren mit „U*“ kann man diese Produkte nicht als Dioxine identifizieren, da ihnen die zweite Bande im längeren Wellenlängenbereich fehlt.

3.4.3. Die Geschwindigkeitskonstante

BDE 209 hat unter diesen experimentellen Bedingungen eine Lebensdauer von ca. 0,7 Stunden. Es wird schnell abgebaut und bildet die drei NonaBDEs: 206, 207 und 208, wie schon z.B. bei Ohta et al. (2001) beschrieben wurde. 207 und 208 sind in der HPLC Co-elute. NonaBDE 208 ist ein bekanntes Abbauprodukt aus der Photolyse von BDE 209. Es bildet sich unbeabsichtigt in Standardlösungen von BDE 209 wenn die Lösungen nicht bei Dunkelheit oder in braunen Messkolben aufbewahrt werden [Herrmann et al., 2003].

Die Massenbilanz (Abb. 26) zeigt, dass die photolytische Bildung von BDE 207 und 208 aus DecaBDE 209 nur einen sehr kleinen Beitrag liefern kann, weil am Anfang der Peak von BDE 207 zehnmal größer als der von BDE 209 ist. Unter diesen Versuchsbedingungen ist der Abbau von NonaBDE 207 eine Reaktion erster Ordnung. Am Anfang ist die photolytische Debromierung von NonaBDE 206 nur scheinbar unwesentlich wegen der gleichzeitigen Bildung dieses Kongeners aus der Debromierung von DecaBDE 209 (Abb. 26 graue durchgezogene Linie). Bei La Guardia et al. (2006) wurden die Gewichtsanteile von DecaBDE 209 mit 1,31 % bestimmt, während BDE 206 einen Gewichtsanteil von 1,38 % in der kommerziellen Mischung DE-79™ besaß. Nach ca. 3 Stunden (BDE 209 ist vollständig abgebaut) beginnt die Debromierung des BDE 206 mit einer Geschwindigkeit, die ca. der Hälfte der Geschwindigkeit der Summe BDE 207 + 208 entspricht (Abb. 26 schwarze durchgezogene Linie). Die Summe BDE 207 + 208 hat eine weitgehend ungestörte Debromierungsgeschwindigkeitskonstante. Sie ist ca. halb so groß wie die von BDE 209. DecaBDE 209 und die NonaBDEs 206, 207 und 208 sind von allen PBDEs die photolabilsten Kongeneren.

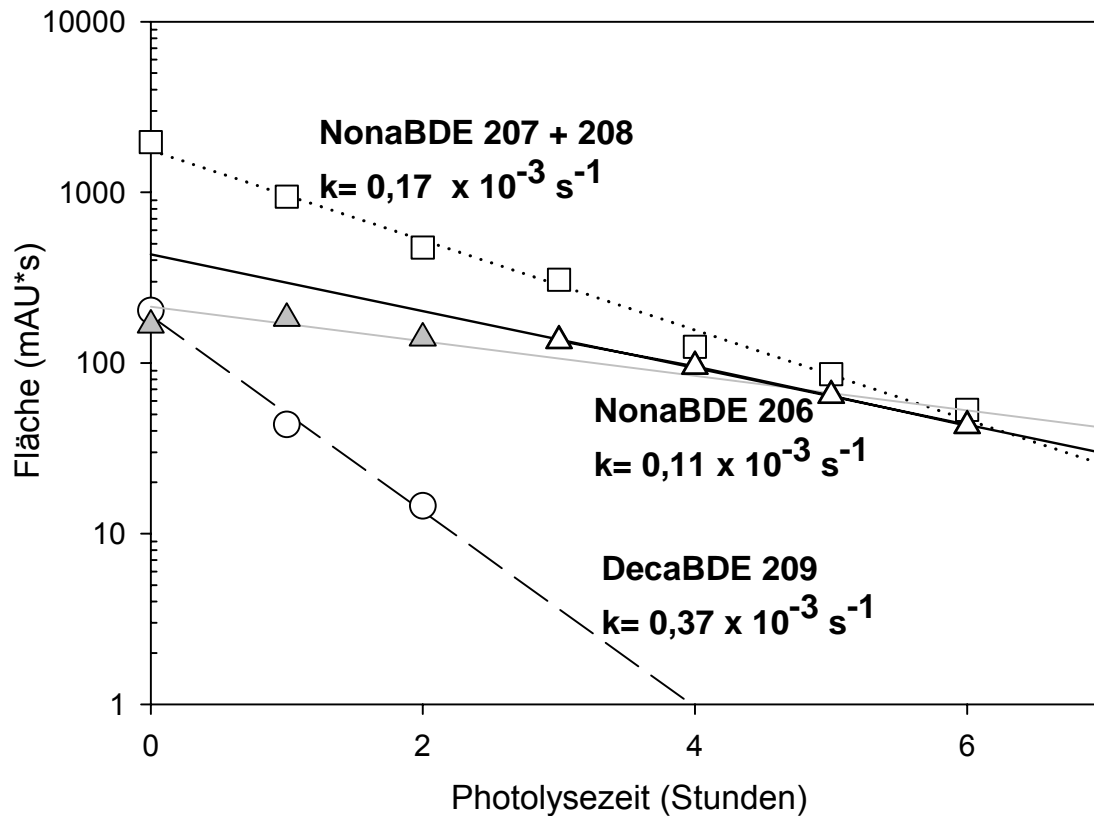


Abb. 26: Photoabbau und Geschwindigkeitskonstante von DecaBDE 209, der Co-elute NonaBDE 208 + 207 und von NonaBDE 206 in THF in halb-logarithmischer Darstellung mit der XOP-Lampe und einem Filter aus Duranglas mit 1,5 mm Wandstärke. Die graue durchgezogene Linie zeigt den Abbau von NonaBDE 206 unter dem Einfluss von DecaBDE 209. Die schwarze durchgezogene Linie zeigt den Abbau von NonaBDE 206 bei einer Reaktion erster Ordnung.

Abbildung 27 zeigt den Photoabbau der OctaBDEs 203, 197 und 196 und von HeptaBDE 180. Scheinbar handelt es sich um einzelne Reaktionen erster Ordnung mit einer kleineren und einer ähnlichen Geschwindigkeitskonstante. Jedoch wird der Abbau dieser Kongeneren durch die gleichzeitige Bildung beeinflusst. In derselben Zeit, in der OctaBDE in HeptaBDE umgewandelt wird, werden OctaBDEs aus dem Verlust des DecaBDE 209 und aus dem Verlust der NonaBDEs gebildet. Es handelt sich um Folgereaktionen mit zunehmendem Bromatom-Verlust.

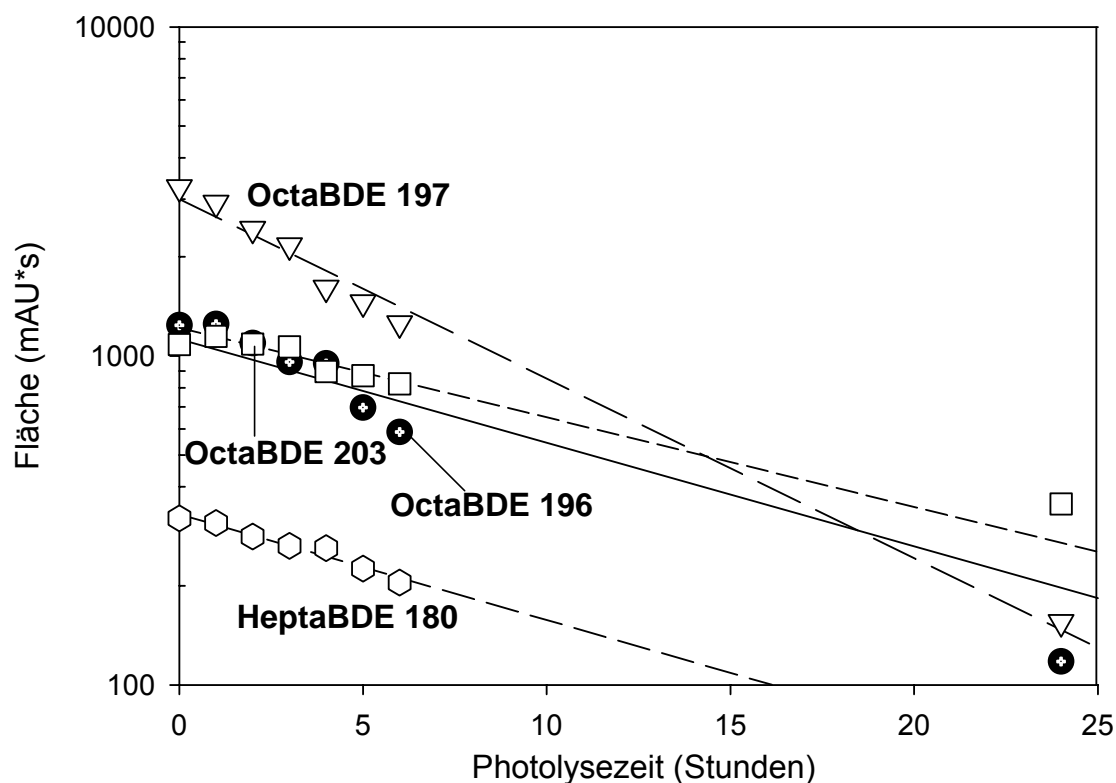


Abb. 27: Photoabbau der drei OctaBDEs: 203, 197, 196 und des HeptaBDE 180 im THF in halb-logarithmischer Darstellung mit der XOP-Lampe und einem Filter aus Duranglas mit 1,5 mm Wandstärke.

Abbildung 28 zeigt, dass die photolytische Debromierung von HeptaBDE 183 anfangs außerordentlich langsam verläuft, weil sie bis 24 Stunden durch die Debromierung der OctaBDEs 196 und 203 ausgeglichen wird. Die Bildung von HeptaBDE 171 mit einer Zunahme bis 24 Stunden ist möglicherweise auf die Debromierung von BDE 197 zurückzuführen. Danach erfolgt ein schneller Abbau. Die photolytische Bildung des HexaBDE 153 nimmt bis zu 24 Stunden zu und zwar aus dem Abbau von HeptaBDEs. Danach beginnt seine Debromierung mit einer Steigerung, die kleiner ist als die des HeptaBDE 171. HexaBDE 138, der unbekannte HexaBDE und PentaBDE 99 zeigen eine schnelle, kontinuierliche Zunahme bis 24 Stunden, dann wird die Debromierung der beiden HexaBDEs sichtbar. Nur PentaBDE 99 zeigt weiterhin eine konstante Steigerung.

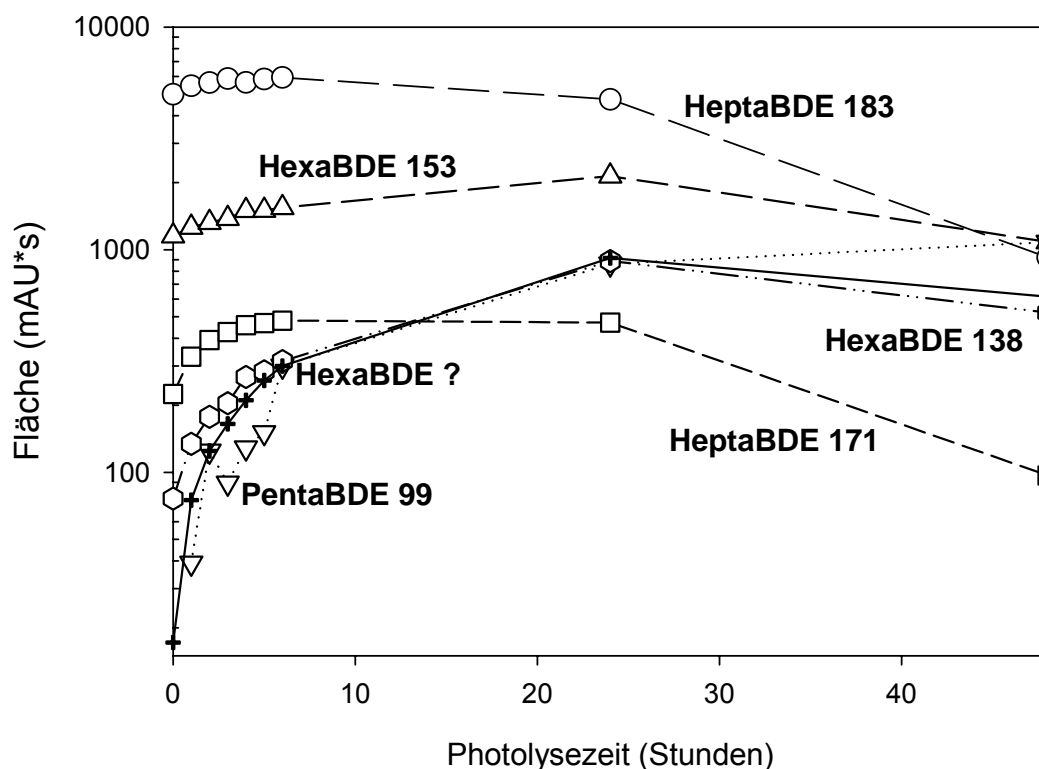


Abb. 28: Photolytische Debromierung der beiden HeptaBDEs: 183 und 171, der bekannten HexaBDEs 153 und 138, des unbekannten HexaBDE „?“ und von PentaBDE 99 in THF in halb-logarithmischer Darstellung mit der XOP-Lampe und einem Filter aus Duranglas mit 1,5 mm Wandstärke.

Die UV-Spektren von DecaBDE 209, NonaBDE 207 und 206, OctaBDE 203, 197 und 196 und HeptaBDE 183, 180 und 171 und Überlappung mit dem Emissionsspektrum der Lampe, sind in Abb. 29 (A und B) gezeigt. Abbildung 30 (A und B) zeigt das Produkt aus der Lampenintensität in Photonen $\text{nm}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ und der an die UV-Absorptionsspektren angepassten Gauss-Funktionen (siehe Anhang I) bei den entsprechenden Wellenlängen von DecaBDE 209, den NonaBDEs 207 und 206, den OctaBDEs 203, 197 und 196 und den HeptaBDEs 183, 180 und 171. Die Überlappung der Absorptionen der PBDEs mit dem Emissionsspektrum der Lampe nimmt in der Reihenfolge DecaBDE 209 > NonaBDEs 207 \approx 206 > OctaBDEs 197 > 196 > 203 > 180 > 171 bis HeptaBDE 183 ab.

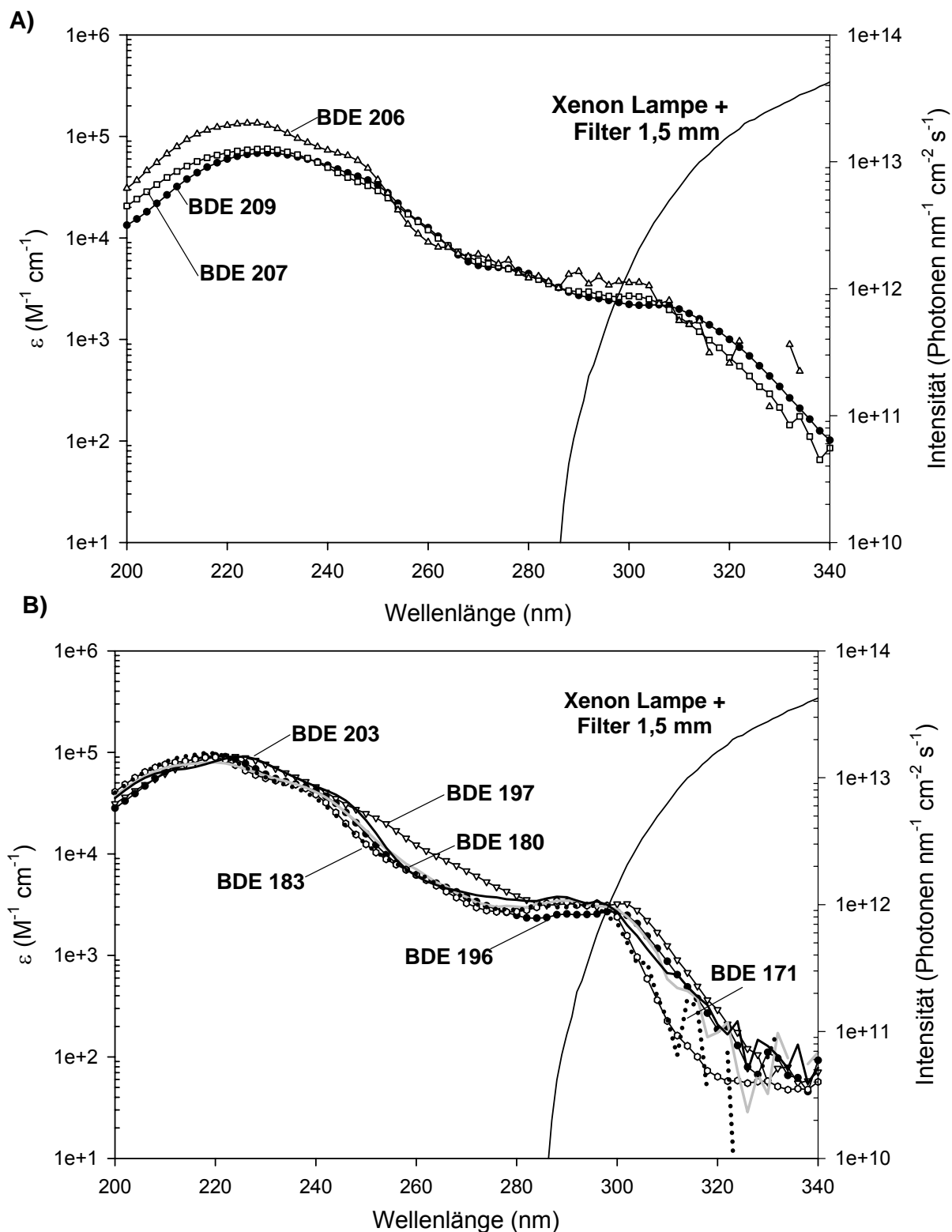


Abb. 29: UV-Spektren von BDE 209, 207, 206, 203 (A) und UV-Spektren von BDE 197, 196, 183 und BDE 180 (B) aus der kommerziellen Mischung DE-79™, nach Trennung mit der analytischen HPLC und Überlappung mit der Lichtintensität der Lampe (XOP-7) mit einem Filter aus Duranglas mit 1,5 mm Wandstärke in halb-logarithmischer Darstellung.

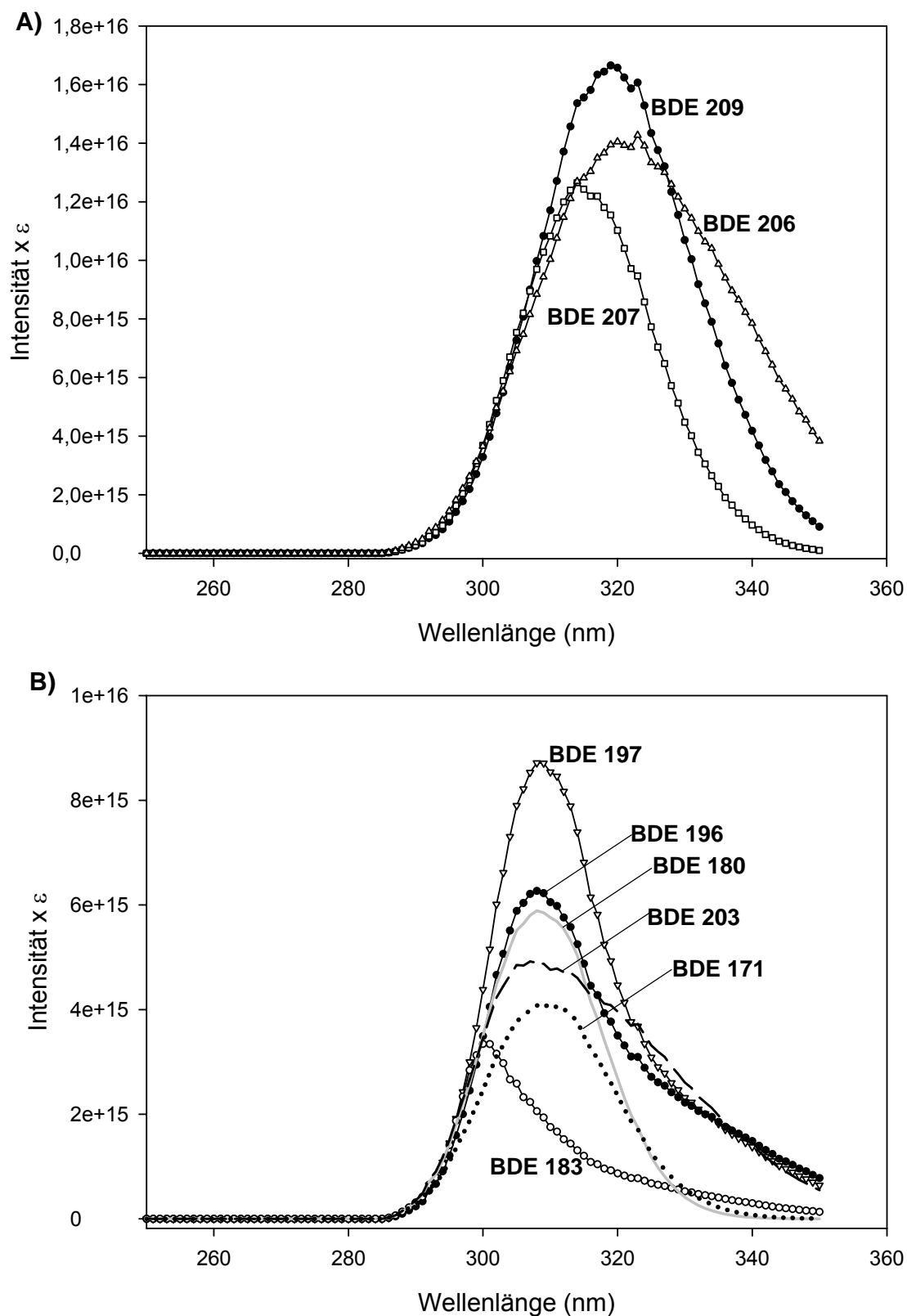


Abb. 30: Das Produkt der Lampenintensität (in Einheiten von Photonen $\text{nm}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) und des Extinktionskoeffizienten (angepasste Gauss-Funktionen) von DecaBDE 209, NonaBDEs 207 und 206 (A), OctaBDEs 203, 197 und 196 und HeptaBDEs 183, 180 und 171 bei den entsprechenden Wellenlängen (B).

Die Tabelle 20 fasst die beobachteten und theoretischen Geschwindigkeitskonstanten, die Lebensdauern und die Halbwertszeiten von den PBDEs aus der Photolyse von DE-79™ in einer Karussell-Bestrahlungsapparatur mit einer XOP-Lampe und einem Filter aus Duranglas mit 1,5 mm Wandstärke zusammen. Die mathematischen Erklärungen für die Berechnung der beobachteten und theoretischen Geschwindigkeitskonstanten, der Quantenausbeuten, der Lebensdauer und der Halbwertszeit und wurden in den Abschnitten 3.3.1. und 3.3.2. beschrieben.

Tabelle 20: Beobachteten und theoretischen Geschwindigkeitskonstanten, Lebensdauern, Halbwertszeiten und Quantenausbeuten von DecaBDE und den NonaBDEs aus der Photolyse von DE-79™ mit einer XOP-Lampe mit einem Filter aus Duranglas mit 1,5 mm Wandstärke.

Kongener	$k_{\text{beob.}}$ ($\times 10^{-6} \text{s}^{-1}$)	τ (h)	$t_{1/2}$ (h)	$k_{\text{theor.}}$ ($\times 10^{-6} \text{s}^{-1}$)	Φ
DecaBDE 209	370	0,7	0,5	1817	0,20
NonaBDE 207	170	1,6	1,1	1206	0,14
NonaBDE 206	110	2,5	1,7	1918	0,06

Das UV-Spektrum von NonaBDE 206 wurde aus der kommerziellen Mischung DE-79™ aufgenommen. Da seine Konzentration in der Mischung sehr klein ist, konnte das Spektrum bei Wellenlängen > 280 nm nicht mehr vom Rauschen unterschieden werden. Aus diesem Grund beinhalten die angepassten Gauss-Funktionen einen Fehler. Die theoretische Geschwindigkeitskonstante ist im Verhältnis zu DecaBDE und NonaBDE 207 zu groß, daher ergibt sich eine falsche Quantenausbeute für NonaBDE 206.

3.4.4. Die polybromierten Dibenzofurane aus der Photolyse von DE-79™

UV-Spektren der in Abb. 24 mit einem BDF Sternchen (BDF*) markierten Peaks sind in Abb. 31 dargestellt. Zum besseren Vergleich wurden die UV-Spektren mit einem Dibenzofuran-Standard und mit 2,3,5,7-TetraBDF zusammen dargestellt. Die UV-Spektren von polybromierten Dibenzofuranen unterscheiden sich von dem breiten und glockenförmigen Maximum der PBDEs und sind dem Fluoren und seinem oxidierten Verwandten, dem Dibenzofuran, sehr ähnlich. Die stärkste Bande der PBDFs ist ebenfalls glockenförmig (G), sie erstreckt sich zwischen 190 und 250 nm. Eine etwas schwächere Bande zwischen 290 und 295 nm ähnelt eher einer Dreiecksform (D). Sie hat zusätzlich am langwelligen Ende eine schwächere Schwingungsprogression. Die sehr scharfe Bande (S)

findet man zwischen den Banden (G) und (D) [Bree et al., 1973]. Tabelle 21 fasst die Bandenmaxima und die Retentionszeiten (aus der Messung mit analytischer HPLC-DAD) der einzelnen PBDFs zusammen. In Anhang K sind die UV-Spektren der unter diesen Versuchsbedingungen gebildeten PBDFs dargestellt.

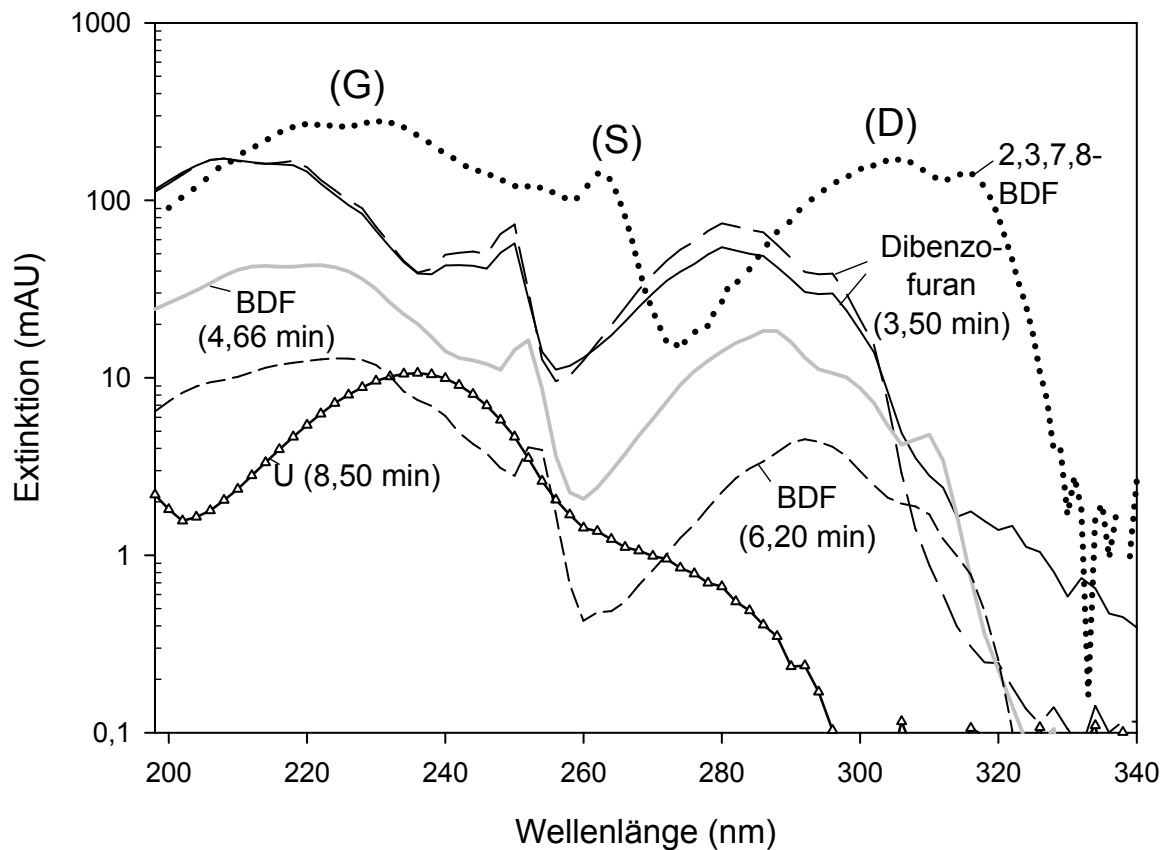


Abb. 31: UV-Spektren und Retentionszeiten eines Dibenzofuran-Standards, des toxischen 2,3,7,8-TetraBDF, des unbekannten Peaks „U“ und der HPLC-DAD Peaks BDF* in der Abb. 24, die somit als polybromierte Dibenzofurane identifiziert werden, die bathochrome Verschiebung ist charakteristisch für die 2,3,7,8-Substitution.

Tabelle 21: Bandenmaxima und Retentionszeiten einzelner PBDFs und Standards.

PBDFs	RT (min)	Bande G (nm)	Bande S (nm)	Bande D (nm)
Dibenzofuran	3,50	208, 218	250	280
1^a	3,50	208, 218	250	280
2^{a,b}	4,50	214, 222	252	286
3	5,30	214, 218	252	290
4^a	5,60	214	256	286
5^a	6,20	224	252	292
2,3,7,8-TetraBDF ^c	-	220, 231	263	306, 315

a) Photolyse von DecaBDE 209 in Lösung (1,05 g/L)

b) Photolyse von DecaBDE 209 in gesättigter Lösung

c) Messung von Palm an einem kommerziellen Standard, Daten unveröffentlicht

Durch den Vergleich des UV-Spektrums eines Dibenzofuran-Standards und der Produkte mit der Retentionszeit bei 3,50 min wurde festgestellt, dass das charakteristische Maximum dieser beiden Substanzen identisch ist. Das bedeutet eine vollständige Debromierung der PBDFs, die bei der Photolyse der kommerziellen Mischung DE-79™ gebildet wurden.

Die polybromierten Dibenzofurane (durch Fettdruck hervorgehoben in Tabelle 21) wurden unter verschiedenen Photolysebedingungen anhand ihrer Bandenmaxima identifiziert, trotz kleiner Unterschiede in der Retentionszeit. Dibenzofuran wurde bei der Photolyse der kommerziellen Mischung DE-79™ und auch in der Lösung von DecaBDE 209 beobachtet. Das BDF mit Retentionszeit 4,50 min wurde bei der Photolyse der kommerziellen Mischung DE-79™ und in beiden Photolyseexperimenten von DecaBDE 209 gefunden. Die Produkte bei 5,60 und 6,20 min wurden in der kommerziellen Mischung und in der Lösung von DecaBDE bestimmt, aber nicht in der gesättigten Lösung.

Das UV-Spektrum des toxischen 2,3,7,8-TetraBDF zeigt eine starke bathochrome Verschiebung der dreieckförmigen Bande (Maximum bei 305 nm) im Vergleich zu den anderen PBDFs, die durch Photolyse gebildet wurden. Diese haben ein Maximum unter 300 nm. UV-Spektren von weiteren 2,3,7,8-Kongeneren wie PentaBDFs, HexaBDFs und HeptaBDFs wurden beobachtet, deren Maxima für die dreieckförmige Bande zwischen 305 und 307 nm bestimmt wurden. Diese Beobachtung schloss Kongeneren mit Substitution in 2,3,7,8-Position als Abbauprodukte der Photolyse der kommerziellen Mischung DE-79™ aus. Die große bathochrome Verschiebung für die 2,3,7,8-PBDFs verursacht eine starke Überlappung mit dem Spektrum der Sonne und ist der Grund für die Photolabilität dieser Kongeneren. Die Lebensdauer im Sonnenlicht ist sehr kurz, und sie beträgt 0,7 min für

2,3,7,8-TetraBDF in Isooctan [Buser, 1988]. Auch sind die photolytischen Quantenausbeuten in n-Hexan untersucht worden und haben hohe Werte, z.B. 0,712 für das 1,2,3,4,6,7,8-HeptaBDF [Lenoir et al., 1991].

3.4.5. Die Analyse von einzelnen Kongeneren aus der Mischung DE-79™

Eine Lösung der kommerziellen OctaBDE-Mischung DE-79™ wurde mit präparativer HPLC-DAD aufgetrennt, um einzelne Kongeneren zu isolieren. Abbildung 32 zeigt die Trennung der kommerziellen Mischung mit einer Konzentration von 8,1 g/L auf der präparativen Säule. Es wurden 5 Fraktionen manuell gesammelt. Sie beziehen sich auf die Haupt-Kongeneren in der Mischung DE-79™. Nach der Trennung wurden die Extrakte mit den einzelnen Kongeneren: BDE 183, 203, 196, 197 und BDE 207 (wie in 2.7.2 beschrieben) für die Photolyse vorbereitet und nach der Bestrahlung in THF/Hexan (2/1 v/v) mit GC-MS analysiert.

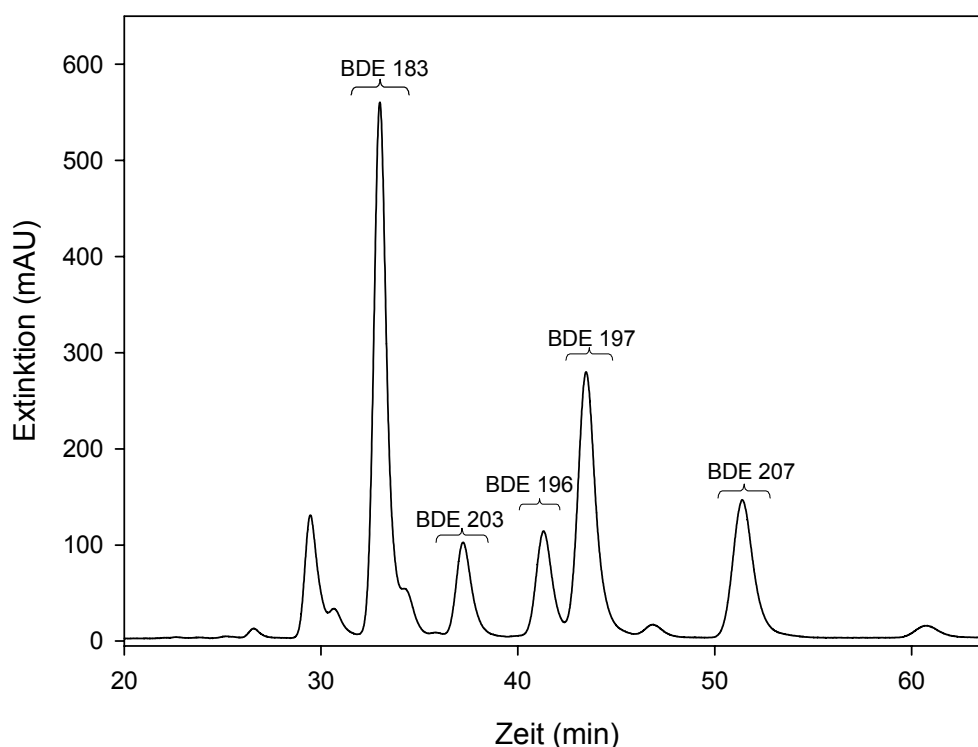


Abb. 32: HPLC-DAD-Chromatogramm der kommerziellen Mischung DE-79™ mit einer Konzentration von 8,1 g/L in THF auf der präparativen Säule.

3.4.5.1. HeptaBDE 183

Die Gesamtionenstrom-Chromatogramme des Verlaufs der Photolyse von 2,2',3,4,4',5',6 - HeptaBDE 183 sind in Abb. 33 dargestellt. Die Identifizierung der meisten Hexa-Kongeneren beruht auf der Arbeit von Korytar et al. (2005). BDE 149 und BDE 144 wurden nicht durch die Retentionszeit bestimmt, sondern die Zuordnung basiert darauf, dass die Debromierung zuerst in dem Phenylring geschieht, in dem sich die meisten Bromatome befinden. In diesem Fall wird ein kleinerer Peak für 2,2',3,4,5',6-BDE 144 erwartet, wenn sich die Debromierung überwiegend in dem Ring mit 3 Bromatomen vollzieht. Bei einer Retentionszeit von 22,7 und 22,3 min wurden zwei Peaks mit „V“ gekennzeichnet. Diese Peaks sind weder PBDEs noch PBDFs. Sie haben Massenspektren mit m/z von 149 bzw. 245, 133 und 119 und sind wahrscheinlich Verunreinigungen, zumal sie kein Br enthalten (Massenspektren in Anhang L).

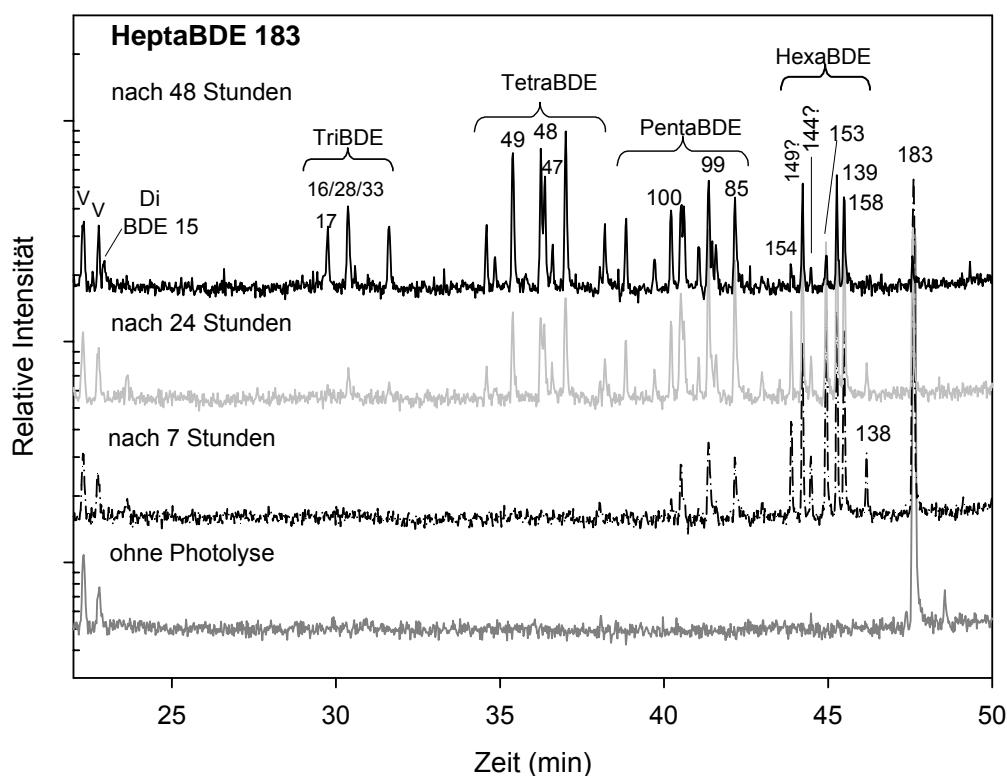


Abb. 33: Halb-logarithmische Darstellung von Gesamtionenstrom-Chromatogrammen der Photolyse von HeptaBDE 183 in THF/Hexan (2/1 v/v) mit einer XOP-Lampe mit einem Filter mit 1,5 mm Wandstärke.

Die Photodebromierung von HeptaBDE 183 verläuft über die Bildung von 7 Hexa-Kongeneren. Tabelle 22 fasst die primären Abbauprodukte, Strukturen, Retentionszeiten (RT) und Positionen der Bromatome in den beiden Phenylringen zusammen.

Tabelle 22: Primäre Abbauprodukte der Photolyse von HeptaBDE 183 in THF/Hexan (2/1 v/v) mit einer XOP-Lampe und einem Duranglasfilter mit 1,5 mm Wandstärke.

Kongener	Struktur	RT (min)	Position der Br Atome					
			Ring 1			Ring 2		
BDE 183	2,2',3,4,4',5',6	47,6	o	m	p	o	o	p m
BDE 138	2,2',3,4,4',5'	47,5	o	m	p	-	o	p m
BDE 158	2,3,3',4,4',6	45,4	o	m	p	o	-	p m
BDE 139	2,2',3,4,4',6	45,2	o	m	p	-	o	p -
BDE 153	2,2',4,4',5,5'	44,9	o	m	p	-	o	p m
BDE 144	2,2',3,4,5',6	44,4	o	m	p	o	o	- m
BDE149	2,2',3,4',5',6	44,2	o	m	-	o	o	p m
BDE 154	2,2',4,4',5,6'	43,8	o	-	p	o	o	p m

Zeng (2007) beschreibt einen Photolyseweg von BDE 183 über die HexaBDEs 154, 153 und 139. Bei Bezares-Cruz et al. (2004) wurden die potenziellen Photolyseprodukte von BDE 183 als HexaBDEs 154, 153 und 138 beschrieben. Die Bildung von BDE 153 und 138 erfolgt durch den Verlust eines Bromatoms in *ortho* Position. Während der Photolyse von BDE 183 in THF/Hexan (2/1 v/v) unter der XOP-Lampe wurde BDE 138 nicht in großer Menge gebildet. Unter diesen Versuchsbedingungen sind die wichtigsten Abbauprodukte: BDE 153, 139, 158 und 149. In Abb. 34 sind der Abbau von HeptaBDE 183 sowie Bildung und Verbrauch der Photolyseprodukte dargestellt.

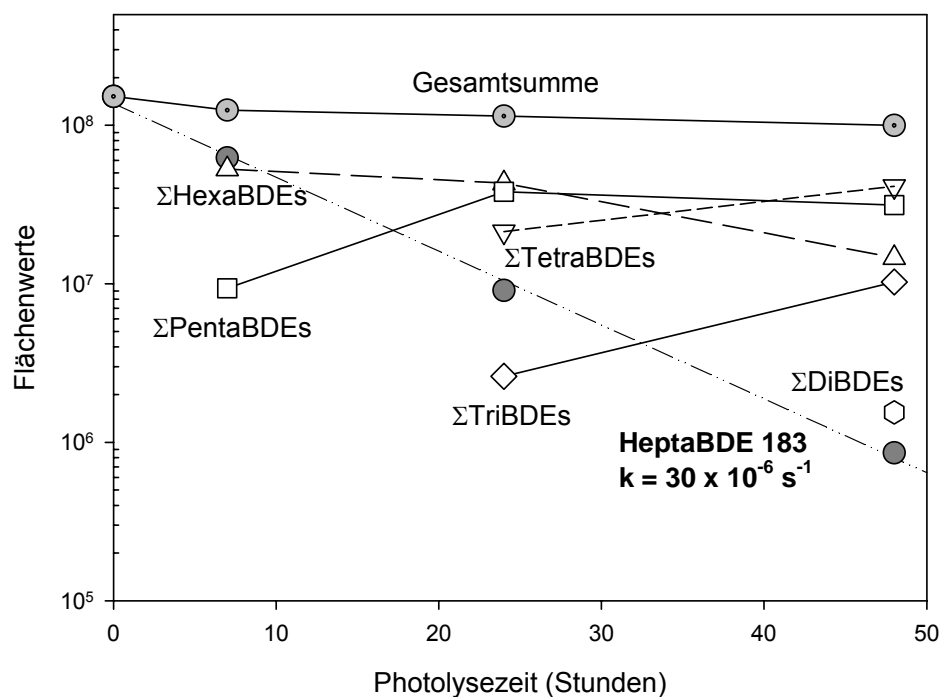


Abb. 34: Abbau von HeptaBDE 183 in THF/Hexan (2/1 v/v) mit der XOP-Lampe und einem Duranglasfilter mit 1,5 mm Wandstärke sowie Bildung und Verbrauch der Photolyseprodukte in halb-logarithmischer Darstellung.

Die beobachtete und die theoretische Geschwindigkeitskonstante, die Lebensdauer, die Halbwertszeit und die Quantenausbeute von HeptaBDE 183 wurden mit der Gleichung wie in den Abschnitten 3.3.1. und 3.3.2. beschrieben berechnet und sind in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: Die beobachtete und theoretische Geschwindigkeitskonstante, die Lebensdauer, die Halbwertszeit und die Quantenausbeute von HeptaBDE 183 aus der Photolyse in THF/Hexan (2/1 v/v) mit einer XOP-Lampe und einem Filter aus Duranglas mit 1,5 mm Wandstärke.

Kongener	$k_{\text{beob.}}$ ($\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)	τ (h)	$t_{1/2}$ (h)	$k_{\text{theor.}}$ ($\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)	Φ
HeptaBDE 183	30	9,2	6,4	261	0,11

Von Eriksson et al. (2004) wurde die Quantenausbeute in MeOH/H₂O in plausibler Übereinstimmung mit $\Phi = 0,16$ bestimmt.

3.4.5.2. Die OctaBDEs 203, 197 und 196

Die Gesamtionenstrom-Chromatogramme des Verlaufs der Photolyse von den OctaBDEs 203, 197 und 196 sind in Abb. 35 dargestellt. Bei der Photolyse von 2,2',3,4,4',5,5',6 – OctaBDE 203 wurden die HeptaBDEs 180 und 183 anhand ihrer Retentionszeiten identifiziert. Der dritte HeptaBDE-Peak ist möglicherweise 2,2',3,4',5,5',6 - BDE 187. Die Debromierung läuft über den Verlust eines Bromatoms in der *para* Position des Phenylrings, in dem sich die meisten Bromatome als Substituenten befinden. Der Abbauweg von BDE 203 wurde in der Arbeit von Zeng (2007) über die Zwischenprodukte der HeptaBDEs 190, 187, 183 und 181 beschrieben.

Die mit einem „V“ gekennzeichneten Peaks sind vermutlich Verunreinigungen und ihre Massenspektren sind im Anhang M dargestellt. Die Verunreinigung „V“ bei 50,60 min wurde in den Chromatogrammen von allen drei OctaBDEs beobachtet.

Das 2,2',3,3',4,4',6,6' - OctaBDE 197 wurde in der Arbeit von Gaul et al. (2005) als das Haupt-Octakongener in der kommerziellen Mischung DE-79™ identifiziert. Es ist ein symmetrisches Molekül und wird nur über den Photoabbau von 2,2',3,3',4,4',5,6,6' - NonaBDE 207 gebildet. Bezares-Cruz et al. (2004) beschreiben den Photoabbau über die Bildung von BDE 183 und BDE 181. Bei Zeng (2007) wurden die Kongeneren BDE 183 und 184 als potenzielle Produkte zitiert. Der Abbauweg wurde in der Photolyse in THF/Hexan (2/1 v/v) unter der Bestrahlung einer XOP-Lampe und einem Filter mit 1,5 mm Wandstärke über die Bildung von HeptaBDEs: 183, 171 und 184 beobachtet. Die beiden Peaks mit Retentionszeiten kleiner als 35 min wurden als Verunreinigungen identifiziert. Diese Massenspektren sind in Anhang N dargestellt.

Das 2,2',3,3',4,4',5,6'-OctaBDE 196 wird über den Photoabbau des NonaBDEs 207 und 206 gebildet. Bei NonaBDE 207 läuft der Abbau über den Verlust eines *ortho* Bromatoms vom vollsubstituierten Phenylring. Bei der Bildung aus NonaBDE 206 verläuft der Verlust über ein Bromatom in *meta* Position des Phenylrings mit niedrigem Bromierungsgrad. Unter den Versuchsbedingungen mit der XOP-Lampe mit Filter (1,5 mm Wandstärke) in THF/Hexan (2/1 v/v) wurde BDE 183 als das häufigste Photolyseprodukt nach 7 Stunden Bestrahlungszeit beobachtet. Noch weitere 3 Hepta-Kongeneren wurden beobachtet. Die mit einem „V“ gekennzeichneten Peaks sind Verunreinigungen. Die Massenspektren sind in Anhang O dargestellt.

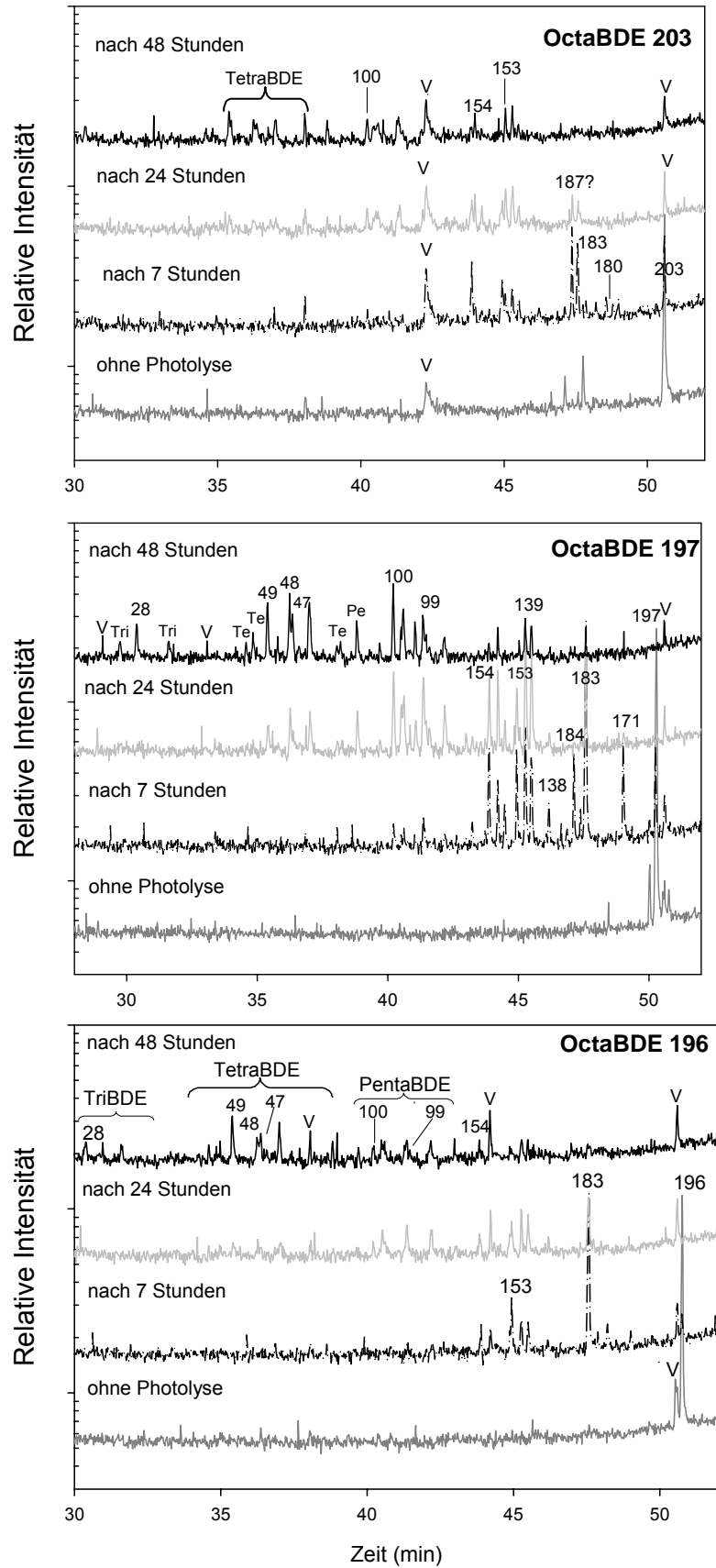


Abb. 35: Gesamtionenstrom-Chromatogramme der Photolyse von OctaBDE 203, 197 und 196 in THF/Hexan (2/1 v/v) in halb-logarithmischer Darstellung.

3.4.5.3. NonaBDE 207

Die Gesamtionenstrom-Chromatogramme des Verlaufs der Photolyse von 2,2',3,3',4,4',5,6,6'- NonaBDE 207 werden in Abb. 36 gezeigt. Während der Photolyse des BDE 207 wurden die schon bekannten Muster von Abbauprodukten aus Umweltproben beobachtet. Die auftretenden Kongeneren sind: BDE 197, 183, 153, 100, 99, 47 und 28. Der Peak mit einem „V“ bei 50,60 min wurde als Verunreinigung unter diesen Versuchsbedingungen beobachtet (Massenspektren in Anhang P dargestellt).

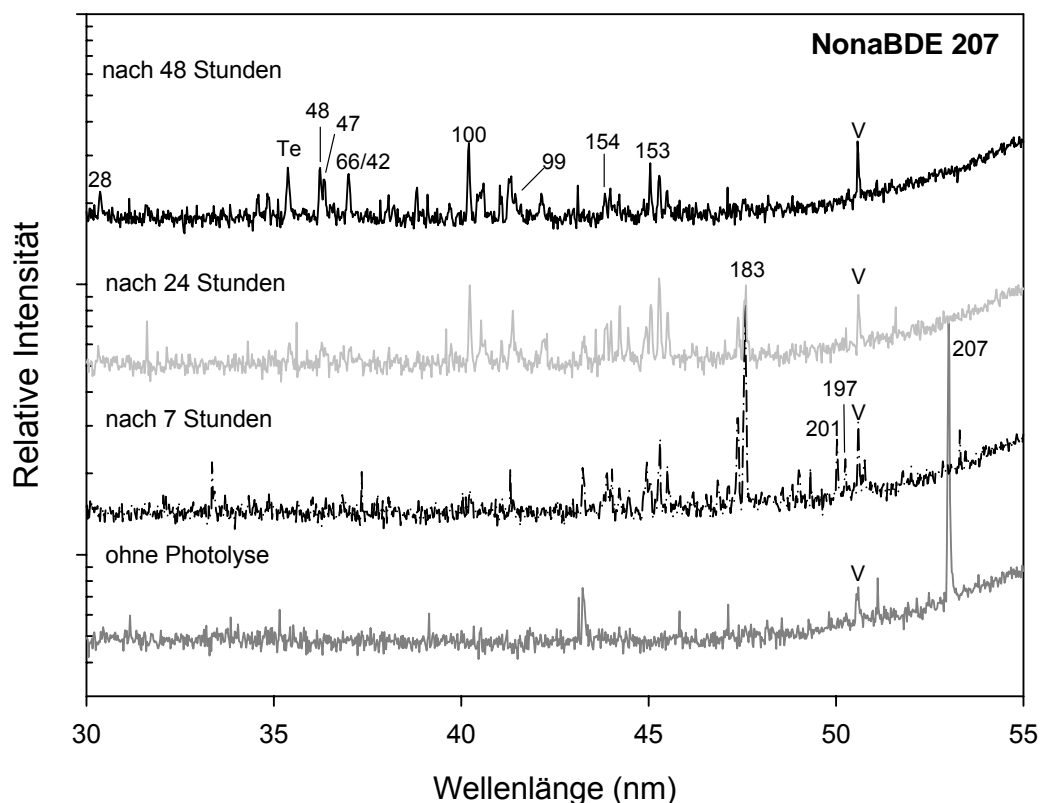


Abb. 36: Gesamtionenstrom-Chromatogramme der Photolyse von NonaBDE 207 in THF/Hexan (2/1 v/v) in halb-logarithmischer Darstellung.

Tabelle 24 fasst die Photolyseabbauprodukte der verschiedenen PBDE-Kongeneren in THF/Hexan (2/1 v/v) während der Bestrahlung mit der XOP-Lampe (Filter mit 1,5 mm Wandstärke) zusammen.

Tabelle 24: Die Zusammenfassung der Anzahlen von Photolyseabbauprodukten der verschiedenen PBDEs Kongeneren in THF/Hexan (2/1 v/v) während der Bestrahlung mit einer XOP-Lampe und einem Duranglasfilter mit 1,5 mm Wandstärke.

Kongener h	BDE207			BDE197			BDE196			BDE203			BDE183		
	7	24	48	7	24	48	7	24	48	7	24	48	7	24	48
OctaBDE	2	0	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HeptaBDE	4	3	0	4	0	0	4	5	0	7	2	0	-	-	-
HexaBDE	11	9	7	10	4	4	4	5	4	6	9	5	7	7	6
PentaBDE	1	7	12	6	10	11	0	7	10	2	10	5	4	10	11
TetraBDE	0	3	10	0	4	8	0	5	6	0	4	9	0	11	8
TriBDE	0	0	2	0	0	3	0	0	3	0	0	3	0	4	3
DiBDE	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1

3.5. DecaBDE 209

3.5.1. Analyse des Abbaus und der Produkte der Photolyse von DecaBDE 209 in Lösung

Das vollsubstituierte DecaBDE 209 wurde mit einem Gesichtsbräuner (vier TL29D16-Lampen) unter zwei unterschiedlichen Versuchsbedingungen photolysiert: Erstens in einer gesättigten Lösung in THF mit einer Konzentration von ca. 10 g/L, wobei ein Bodensatz verblieb, und zweitens in THF-Lösungen mit Konzentrationen von 1,05 und 0,47 g/L. Der Photoabbau von DecaBDE sowie die Bildung von Debromierungsprodukten und polybromierten Dibenzofuranen wurden mit GC-MS und HPLC-DAD verfolgt. Teilweise wurden die Photolyseprodukte eindeutig identifiziert.

3.5.1.1. Analysen mit GC-MS

Abbildung 37 zeigt 4 Gesamtionenstrom-Chromatogramme der Lösung (1,05 g/L) und der gesättigten Lösung von DecaBDE 209 nach 46 bzw. 48 Stunden Photolyse im Vergleich mit Lösungen der kommerziellen Mischungen von OctaDE-79™ (1,05 g/L) und PentaDE-71™ (1,03 g/L). Auf der Grundlage dieser Chromatogramme wurden Kongeneren den Retentionszeiten zugeordnet. Zur besseren Übersicht sind in Abb. 37 die Retentionszeiten in zwei Abschnitten dargestellt, von 5 bis 42 min (A) und von 42 bis 57 min (B).

In der Photolyse der gesättigten Lösung mit einem Bodensatz wurden PBDEs mit bis zu 6 restlichen Bromatomen im Molekül beobachtet. Weil der Bodensatz ständig DecaBDE 209 in die Lösung nachliefert, wurde noch nach 48 h Bestrahlungszeit die drei NonaBDEs 206 > 207 > 208 als Hauptprodukte beobachtet (das Symbol > deutet die Reihenfolge der Anteile an). Als OctaBDEs wurden BDE 196 > BDE 203 > BDE 201 > BDE 197 identifiziert und zusätzlich wurden noch weitere 4 OctaBDEs beobachtet, deren Positionen der Bromsubstitution unbekannt sind. Drei HeptaBDEs wurden bestimmt: BDE 171, BDE 180 und Spuren von BDE 183, weitere zwei wichtige HeptaBDEs verbleiben ohne Identifizierung der Positionen der Bromatome im Molekül. Beobachtet wurden auch drei Spuren von HexaBDEs bei Retentionszeiten zwischen 43 und 45 min. Einer der Peaks stammt möglicherweise von BDE 153 (44,94 min) und ein anderer von BDE 154 (43,86 min).

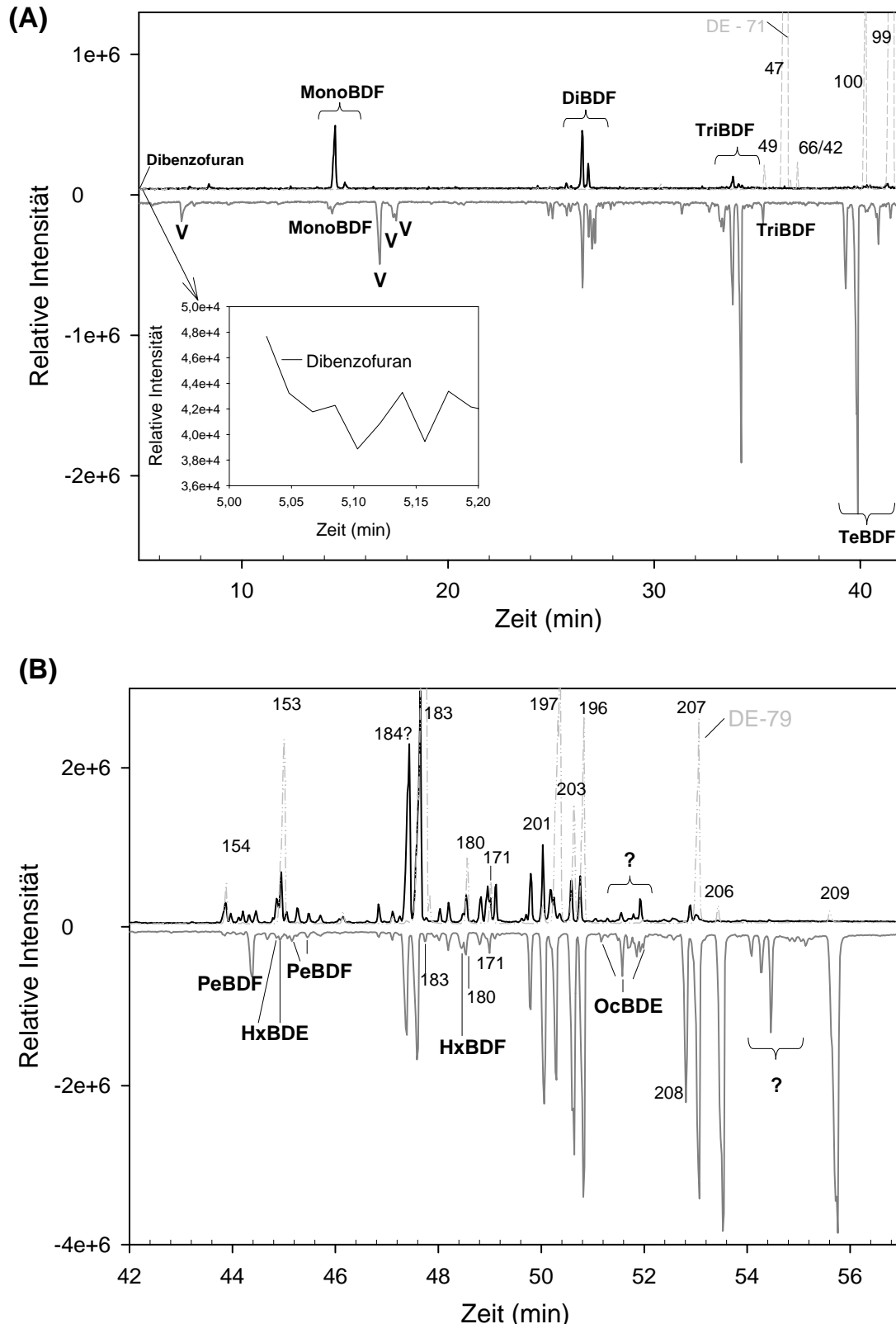


Abb. 37: Gesamtionenstrom-Chromatogramme ($m/z > 100$) einer photolysierten (46 h) DecaBDE 209-Lösung (1,05 g/L) und der photolysierten (48 h) gesättigten Lösung (ca. 10 g/L) mit Bodensatz (inverse Auftragung) im Vergleich mit den kommerziellen Octa- und Penta-Mischungen DE-79™ (1,05 g/L) und DE-71™ (1,03 g/L) (A: von 5 bis 42 min und B: von 42 bis 57 min). Im Detail (Abb. 37 (A)) die Vergrößerung des „halben“-Peaks von Dibenzo-furan.

Zwischen DecaBDE 209 und den drei NonaBDEs wurden 3 Peaks nicht identifiziert. In diesem Abschnitt der Retentionszeit (53,8 bis 54,2 min) wird das OctaBDF erwartet (siehe Tabelle 13: Schematische Darstellung der Retentionszeit von PBDEs und PBDFs, Abschnitt 3.2.), aber die Peaks der Massenspektren zeigen mit m/z von 400, 437 und 478 die größte Intensität (siehe Anhang Q). Bei Retentionszeiten kleiner als 20 min wurden unbekannte Peaks beobachtet, die mit „V“ gekennzeichnet sind. Diese Peaks sind weder PBDEs noch PBDFs. Sie haben Massenspektren mit m/z bei 223, 207, 149 und 129 und sind möglicherweise Verunreinigungen (siehe Anhang Q).

Aus der Photolyse der gesättigten Lösung mit Bodensatz wurden Mono- bis HexaBDF identifiziert, wobei Tetra- und TriBDFs die größten Flächenanteile besaßen. Eriksson et al. (2004) beobachteten die Di- und TriBDFs in größerer Intensität nach 100 min Bestrahlung von DecaBDE 209 in Methanol/Wasser (80/20). Die Anwesenheit der niedrigeren bromierten PBDFs erklärt sich aus der stärkeren UV-Absorption der höher bromierten PBDFs, die sehr photolabil sind. Die intramolekulare Eliminierung von elementarem Brom aus höher bromierten PBDEs verursacht wahrscheinlich die Bildung des Furan-Rings und somit die Bildung von niedrigeren bromierten PBDFs (siehe Abb. 3, Abschnitt 1.7).

Bei der Photolyse der untersättigten Lösung von DecaBDE 209 (1,05 g/L) wurden PBDEs mit 5 bis 9 Bromatomen im Molekül beobachtet. Nach 46 Stunden Bestrahlung sind DecaBDE 209 und Nona BDE 206 im Chromatogramm nicht mehr nachzuweisen. Es gibt nur noch Spuren der NonaBDEs 207 und 208. Für die OctaBDEs wurden dieselben Muster aus der Photolyse der gesättigten Lösung wie auch in der untersättigten Lösung (1,05 g/L) beobachtet. Die Hauptprodukte sind zwei nicht identifizierte Hepta-Kongeneren. Diese wurden auch als wichtige HeptaBDEs bei dem Versuch mit der gesättigten Lösung beobachtet. Möglicherweise handelt es sich bei einem der beiden Kongeneren um BDE 184. BDE 183 konnte nur in Spuren beobachtet werden. Bezares-Cruz et al. (2004) beobachteten auch ein unbekanntes HeptaBDE als wichtiges Photolyseprodukt von DecaBDE 209 in n-Hexan nach neun Stunden Bestrahlung durch Sonnenlicht.

In diesem Versuch wurde neben zwei MonoBDFs, vier DiBDFs und drei TriBDFs auch das Muttermolekül Dibenzofuran identifiziert. Dibenzofuran hat eine Retentionszeit kleiner als 5 min. Aus diesem Grund wurde nur ein „halber“-Peak im Chromatogramm nachgewiesen, Detail Abb. 37 (A). Die GC-MS Methode registriert das Signal erst ab 5 min, damit nur wenig Lösemittel mit dem Heizfaden der Ionenquelle im Kontakt kommt. Das Massenspektrum für Dibenzofuran wurde bei einer Retentionszeit von 5,03 min aufgenommen und mit dem Massenspektrum von Dibenzofuran aus der Bibliothek NIST 98 verglichen (siehe Abb. 38). Die Übereinstimmung der Massenspektren erlaubt die sichere Identifizierung von Dibenzofuran als Produkt der Photolyse von DecaBDE 209 in Lösung nach 46 Stunden Bestrahlungszeit.

Unter beiden Versuchsbedingungen wurden einige Peaks zwischen den NonaBDEs und OctaBDEs bei einer Retentionszeit von ca. 52 min beobachtet, die mit einem „?“ gekennzeichnet. Diese Peaks sind weder OctaBDEs noch HeptaBDFs (Massenspektrum in Anhang R).

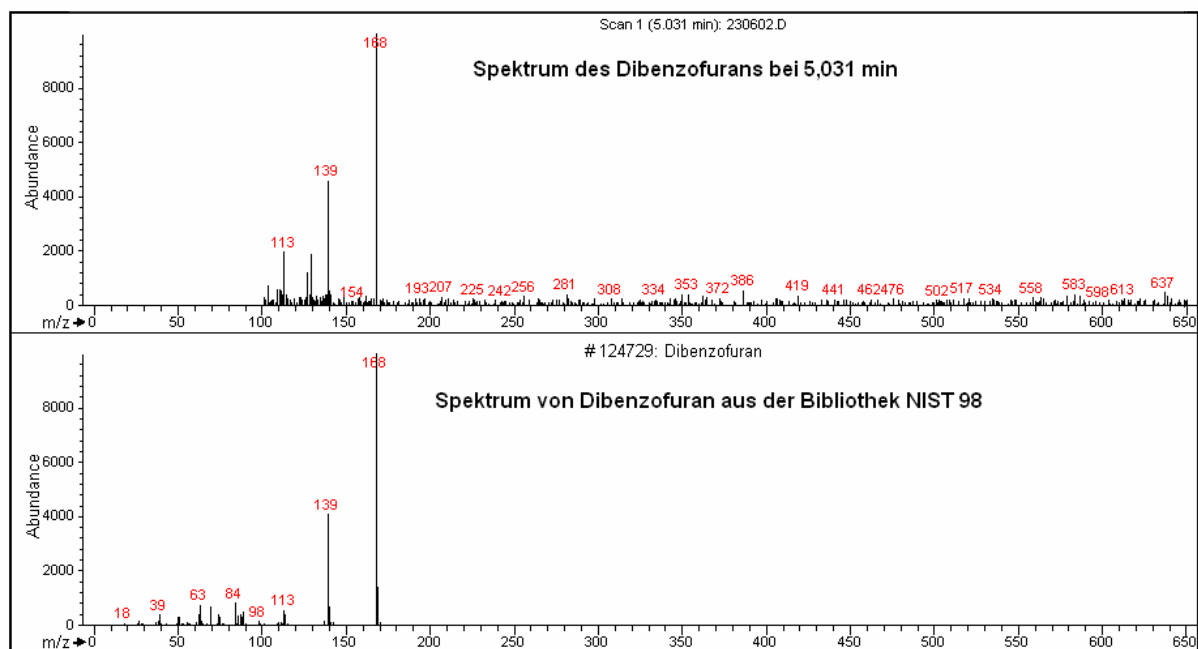


Abb. 38: Massenspektrum ($m/z > 100$) des Dibenzofurans bei einer Retentionszeit von 5,03 min im Vergleich mit dem Massenspektrum des Dibenzofurans aus der Bibliothek NIST 98.

In Abb. 39 (A und B) sind die Gesamtionenstrom-Chromatogramme des Verlaufs der Photolyse (nach 18, 24 und 46 Stunden) der Lösung von DecaBDE 209 (1,05 g/L) in THF nach Bestrahlung von vier TL29D16-Lampen und die identifizierten Produkte halb-logarithmisch dargestellt.

Bezares-Cruz et al. (2004) beschreiben die Photolyse von DecaBDE 209 in n-Hexan unter Sonnenbestrahlung und beobachten die Bildung von ca. 40 PBDEs. Nach 18 min Photolyse wurden die 3 NonaBDEs und einige OctaBDEs beobachtet. Die größere Bildung von Hepta- und HexaBDEs wurde nach 9 Stunden Bestrahlungszeit bestimmt, hauptsächlich HeptaBDE 183 und HexaBDE 153. Zwischen 20 und 27,8 Stunden wurden verschiedene TetraBDEs identifiziert, dabei kommt dem Kongener TetraBDE 47 eine große Bedeutung zu, da es häufig in Umweltproben gefunden wird. Der Abbauweg von DecaBDE 209 wurde über die Zwischenprodukte: NonaBDE 207 und 206, OctaBDE 197 und 196, HeptaBDE 183, HexaBDE 154, 153 und 138, PentaBDE 99 und 85 und TetraBDE 47 beschrieben.

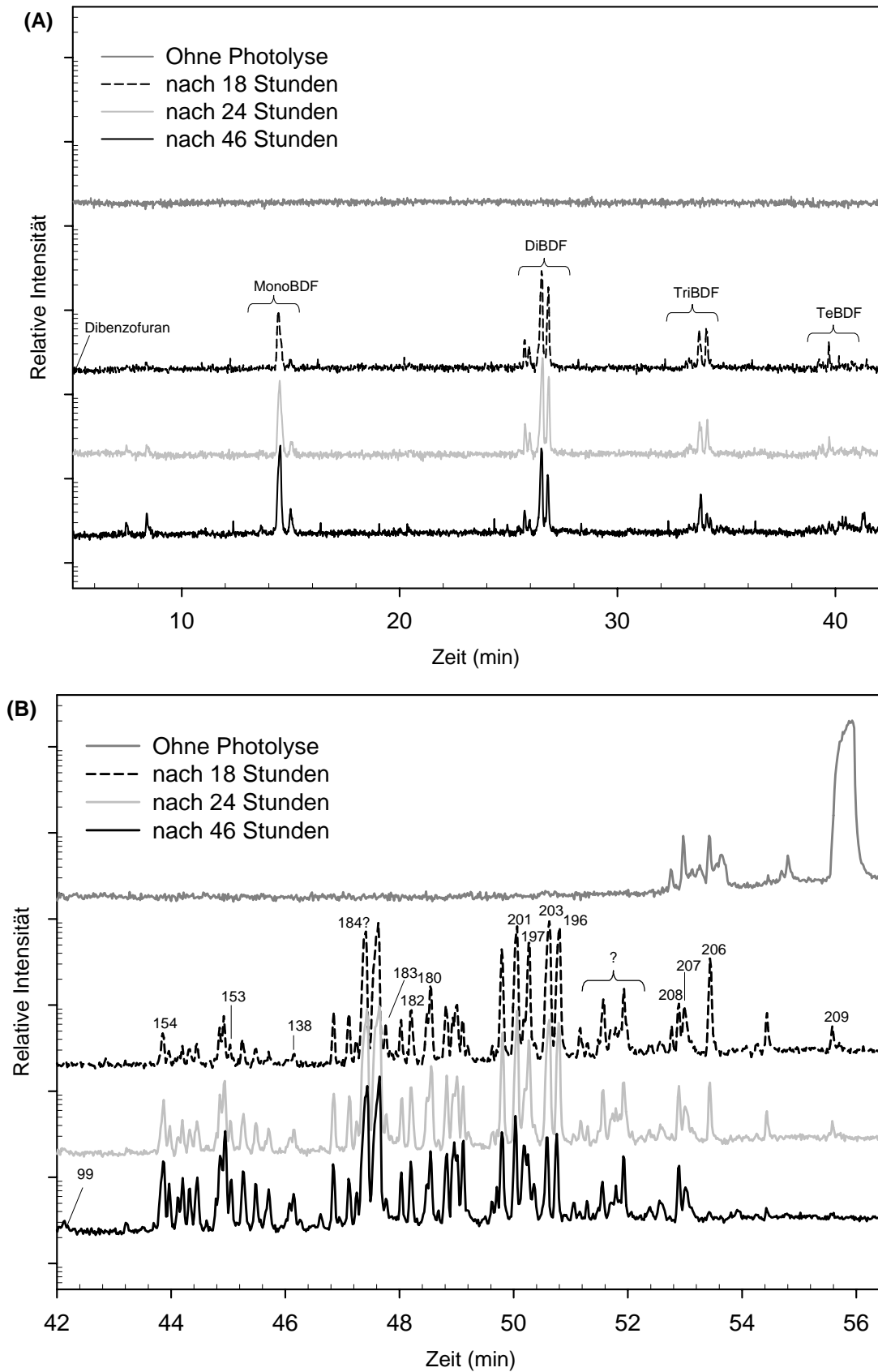


Abb. 39: Gesamtionenstrom-Chromatogramme (in halb-logarithmischer Darstellung) der Photolyse der Lösung von DecaBDE 209 (1,05 g/L) in THF nach Bestrahlung mit vier TL29D16-Lampen in Abschnitten der Retentionszeiten von 5 bis 42 min (A) und von 42 bis 57 min (B).

Im Vergleich zu dem Abbauweg von Bezares-Cruz et al. wurden bei der Photolyse von DecaBDE in THF unter beiden Konzentrationsbedingungen (gesättigte Lösung mit Bodensatz und nicht gesättigte Lösung mit einer Konzentration von 1,05 g/L) einige Unterschiede festgestellt. Bei der Photolyse in THF wurden nach 46 Stunden Bestrahlungszeit Hepta- und HexaBDEs als größte BDE-Anteile beobachtet und nur Spuren von PentaBDE 99. Die Bildung von polybromierten Dibenzofuranen spielt eine wichtige Rolle bei der Photolyse von DecaBDE 209 in THF unter beiden Konzentrationsbedingungen. Die Bildung dieser Photolyseprodukte wurde bei Bezares-Cruz et al. nicht erwähnt. Der Abbauweg von DecaBDE 209 in THF verläuft auf jeden Fall über die Bildung der drei NonaBDEs, OctaBDE 203, 197 und 196, HeptaBDE 183, HexaBDE 153 und über die polybromierten Dibenzofurane. Abbildung 40 zeigt die Massenbilanz des photolytischen Abbaus von DecaBDE 209, die Bildung von Nona- bis HexaBDEs und die Bildung von Mono- bis TetraBDFs.

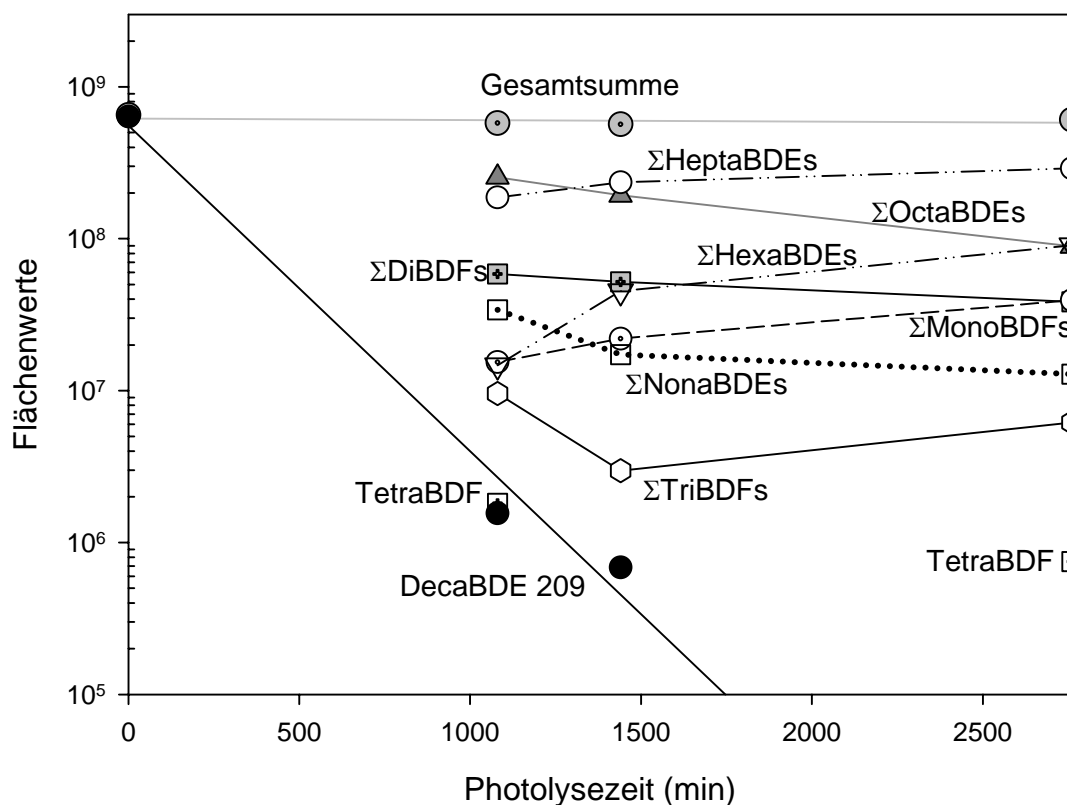


Abb. 40: Photolytischer Abbau von DecaBDE 209 und Bildung von Nona- bis HexaBDEs und Mono- bis TetraBDFs in THF in halb-logarithmischer Darstellung.

3.5.1.2. Analysen mit HPLC-DAD

Abbildung 41 zeigt eine doppelt-logarithmische Darstellung von HPLC-Chromatogrammen aus einer gesättigten Lösung von DecaBDE 209 nach 48 Stunden Bestrahlungszeit im Vergleich mit einer Lösung der kommerziellen Mischung DE-79™ (667 mg/L). Verschiedene debromierte BDEs (183, 203, 196, 197, 206 und 207+208) wurden über ihre UV-Spektren und Retentionszeiten identifiziert. Nicht aufgelöste Komponenten wurden in den Peaks von BDE 196 und 183 festgestellt. Diese Ergebnisse stimmen mit der Identifizierung der Kongeneren aus der GC-MS-Analyse überein. Alle Peaks mit Retentionszeiten zwischen 3,5 und 12 min zeigen ein UV-Spektrum mit charakteristischen Merkmalen der polybromierten Dibenzofurane und sind in der Abbildung mit BDF gekennzeichnet.

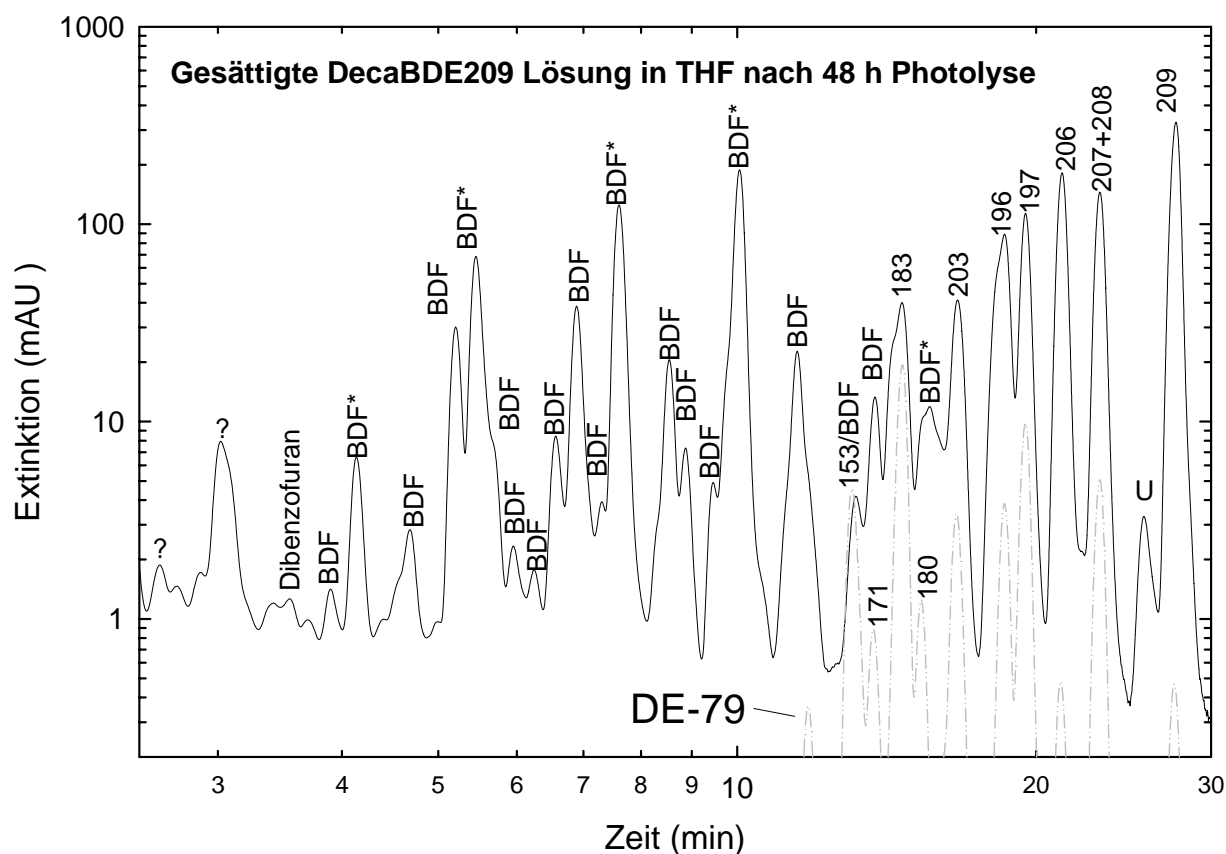


Abb. 41: Doppelt-logarithmische Darstellung von HPLC-Chromatogrammen aus einer gesättigten Lösung von DecaBDE nach 48 Stunden Bestrahlungszeit im Vergleich mit einer Lösung der kommerziellen Mischung DE-79™ (667mg/L). Die als „BDF“ bezeichneten Peaks wurden als polybromierte Dibenzofurane identifiziert.

Die Peaks mit Retentionszeiten 13,17 min, 13,76 min und 15,62 min zeigten UV-Spektren mit strukturierten Banden, die sich wesentlich von den PBDEs 153, 171 und 180 unterscheiden. Durch GC-MS-Analyse konnten die drei oben zitierten PBDEs unter diesen experimentellen Bedingungen als Produkte der Photolyse identifiziert werden.

Das Spektrum des Peaks zwischen DecaBDE und BDE 207 + 208 ist mit einem „U“ gekennzeichnet (Retentionszeit 25,67 min) und sieht aus wie ein PBDE-Spektrum. Sein Maximum liegt bei 224 nm, aber es werden keine PBDE-Kongeneren mit einer Retentionszeit in diesem Bereich erwartet. Die UV-Spektren der beiden Peaks sind mit einem „?“ gekennzeichnet und haben Maxima bei ca. 245 nm für den Peak mit der Retentionszeit von 2,62 min und bei 230 nm für den Peak mit Retentionszeit von 3,02 min. Demnach handelt sich weder um PBDEs noch um PBDFs. In Abb. 42 sind die UV-Spektren dieser 3 unbekannten Stoffe dargestellt.

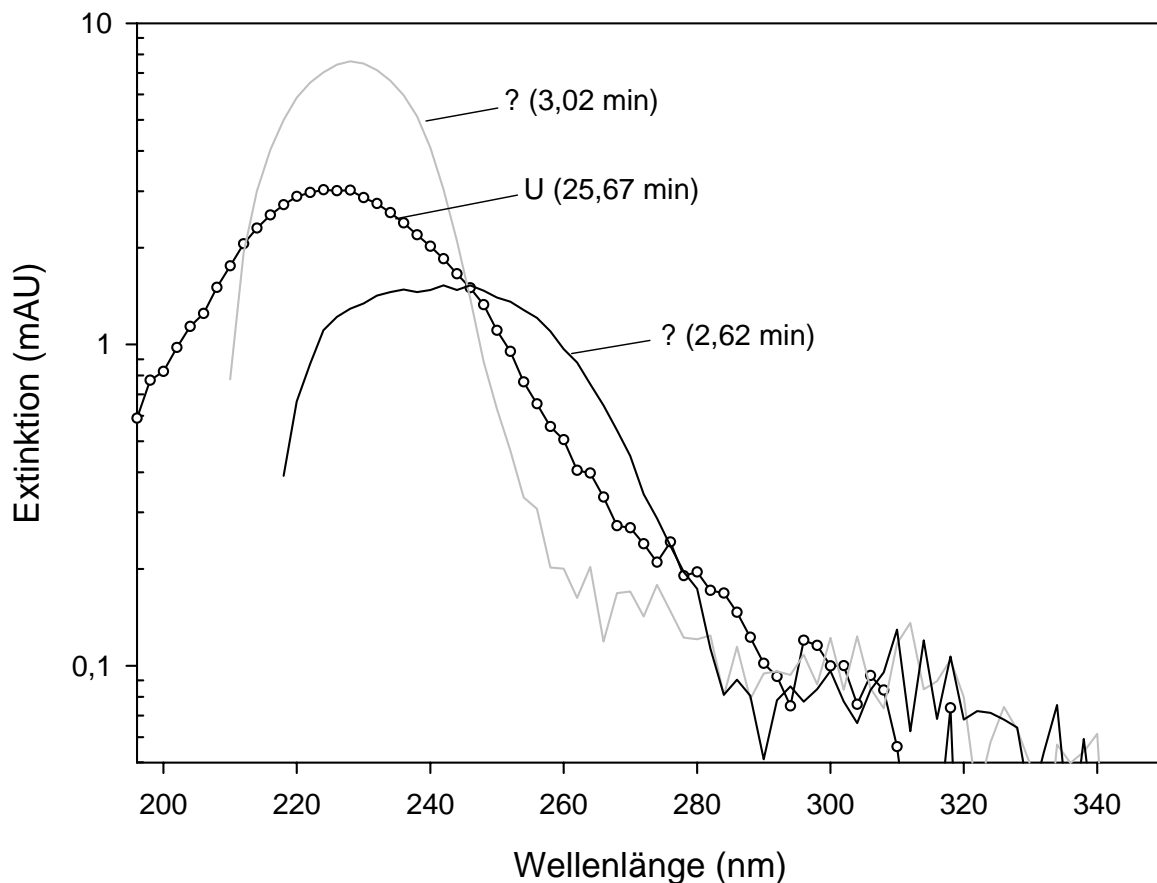


Abb. 42: Halb-logarithmische Darstellung der UV-Spektren der drei unbekannten Stoffe aus der Photolyse einer gesättigten Lösung von DecaBDE 209. In Klammern sind die Retentionszeiten der analytischen HPLC-DAD angegeben.

UV-Spektren der in Abb. 41 mit einem Sternchen markierten Peaks (BDF*) sind im Vergleich mit den UV-Spektren von Dibenzofuran und von 2,3,5,7-TetraBDF in Abb. 43 dargestellt.

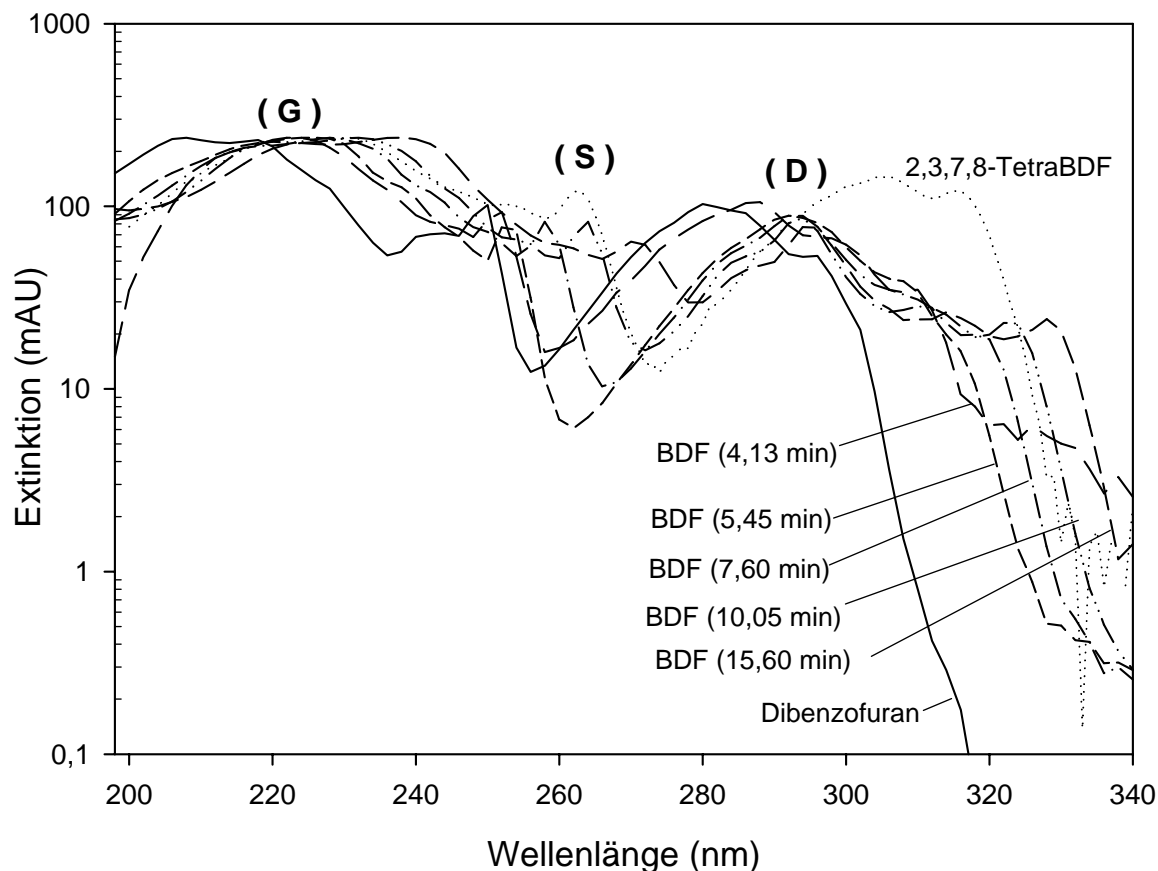


Abb. 43: Halb-logarithmische Darstellung der normalisierten UV-Spektren von Dibenzofuran und 2,3,7,8-TetraBDF im Vergleich mit den UV-Spektren der HPLC-Peaks mit Retentionszeiten von 4,13, 5,45, 7,60, 10,05 und 15,60 min, die in Abb. 41 mit BDF* gekennzeichnet sind.

Abbildung 43 ist zu entnehmen, dass die Bande S zwischen 245 und 275 nm eine stärkere Rotverschiebung mit zunehmender Retentionszeit der HPLC (d.h. zugleich mit zunehmender Zahl von Bromatomen) hat und ebenso das langwellige Ende der Bande D. Sämtliche PBDFs mit den Bromatomen in Position 2,3,7,8 haben außerdem eine wesentlich stärkere Rotverschiebung der Bande mit einem Maximum zwischen 305 und 307 nm. Alle PBDFs, die sich bei der Photolyse der gesättigten DecaBDE Lösung bildeten, haben ein Maximum unter 300 nm. Es wurden demnach keine Dibenzofurane mit den Bromatomen in Position 2,3,7,8 gebildet. Diese Beobachtung stimmt mit der Theorie der Photolyse von gelösten polychlorierten Dibenzo-p-Dioxine mit den Chloratomen in lateraler Position, dass heißt in 2,3,7,8 – Position überein. In diesem Fall werden die Chloratome in lateraler Position bevorzugt abgespalten. Das bedeutet, dass durch die Photolyse höherchlorierter PCDDs in

erster Linie niedrig chlorierte PCDDs geringerer Toxizität gebildet werden. Zudem werden die hochtoxischen 2,3,7,8 – Kongeneren viel rascher photolysiert als die weniger toxischen nicht 2,3,7,8 – substituierten Verbindungen [Nestrick, et al., 1980; Choudhry und Hutzinger, 1982; Podoll, et al. 1986; Buser, 1988].

Tabelle 25 fasst die Bandenmaxima und Retentionszeiten der PBDFs aus der Photolyse von DecaBDE 209 in gesättigter Lösung und Standards zusammen. In Anhang S sind die UV-Spektren der gebildeten PBDFs unter diesen Versuchsbedingungen dargestellt.

Tabelle 25: Bandenmaxima und Retentionszeiten einzelner PBDFs aus der Photolyse der gesättigten Lösung und Standards.

PBDFs	RT aus HPLC (min)	Bande G (nm)	Bande S (nm)	Bande D (nm)
Dibenzofuran	3,50	208, 218	250	280
1^{a,b}	4,13	214, 222	252	288
2	4,68	226	250, 258	280, 296
3	5,20	224	248, 256	286, 312
4	5,45	226	252	292
5	5,95*	228	246, 248	282
6	6,56	228	258	288, 314
7	6,89	228	252, 262	286, 304, 316
8	7,30	220, 232	254, 264	282, 304, 314
9	7,60	228	258	292, 318
10	8,54	232, 236	264	288, 306, 318
11	8,87	230	256, 264	292, 316
12	10,05	220, 232	264	294, 310, 322
13	11,49	234	268	288, 310, 322
14	13,17	218	272	294, 308, 322
15	13,76	220	266	294, 320
16^c	15,62	224, 238	270	294, 314
2,3,7,8-TetraBDF ^d	-	220, 231	263	306, 315
1,2,3,7,8-PentaBDF ^d	-	224, 234	266	306
2,3,4,7,8-PentaBDF ^d	-	224, 236	268	306
1,2,3,4,7,8-HexaBDF ^d	-	242	264, 272	306

* Peak mit niedriger Intensität, Unsicherheit bei der Bestimmung der Maxima.

a) Photolyse der kommerziellen Mischung DE-79™

b) Photolyse von DecaBDE 209 in Lösung (1,056 g/L)

c) Photolyse von DecaBDE 209 belegt auf Kieselgel

d) Messung von Palm, Daten unveröffentlicht

Das BDF bei 15,62 min wurde in der Photolyse des DecaBDEs in gesättigter Lösung und DecaBDE 209 belegt auf Kieselgel beobachtet.

Die Tabelle 26 zeigt die Bandenmaxima und die Retentionszeiten der gebildeten PBDFs bei der Photolyse des DecaBDEs 209 in Lösung (1,05 g/L). In Anhang T sind die UV-Spektren der gebildeten PBDFs dargestellt.

Tabelle 26: Bandenmaxima und Retentionszeiten einzelner PBDFs aus der Photolyse der DecaBDE 209 in Lösung (1,05 g/L).

PBDFs	RT aus HPLC (min)	Bande G (nm)	Bande S (nm)	Bande D (nm)
Dibenzofuran^a	3,50	208, 218	250	280
2	3,75	212	252	282
3	3,97	210	254	282
4^{a,b}	4,13	214, 222	252	286
5	4,58	212	254	284
6	4,69	214	252, 256	282
7^a	4,97	214	254	286
8	5,23	220	256	286
9^a	5,48	224	252	292
10	6,60	216, 228	258	288
11	6,76	218	254	290
12	6,93	218	260	288
13	7,25	218	258	292, 296
14	7,69	218, 228	259	292

a) Photolyse der kommerziellen Mischung DE-79

b) Photolyse von DecaBDE 209 in gesättigter Lösung

Die scharfe Bande (S) der PBDFs zwischen 240 und 270 nm ist ein eindeutiges Unterscheidungsmerkmal von PBDEs und PBDFs. Die PBDEs haben in diesem Wellenlängenbereich eine glatte Bande, ähnlich dem Benzol.

Bei der Photolyse der DecaBDE 209 in Lösung (1,05 g/L) wurden polybromierte Dibenzofurane mit kleinerem Bromierungsgrad als bei der gesättigten Lösung gebildet. Dies wird nicht nur bei der Beobachtung der Retentionszeit deutlich, sondern auch weil die Bandenmaxima bei kleineren Wellenlängen auftreten. Das ist ein Anzeichen für weniger Bromatome im Molekül.

3.5.2. Die Geschwindigkeitskonstante und die Quantenausbeuten

Die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung für den photolytischen Abbau von DecaBDE 209 wurde nach der Gleichung 4.0 (Abschnitt 3.3.1) berechnet. Abbildung 44 zeigt die Massenbilanz und die Geschwindigkeitskonstante für das DecaBDE 209 und die drei Nona-Kongeneren: BDE 208, 207 und 206 (das BDE 208 und 207 sind bei HPLC-Analyse Co-elute) nach der Bestrahlung mit einem Gesichtsbrenner (vier TL29D16-Lampen).

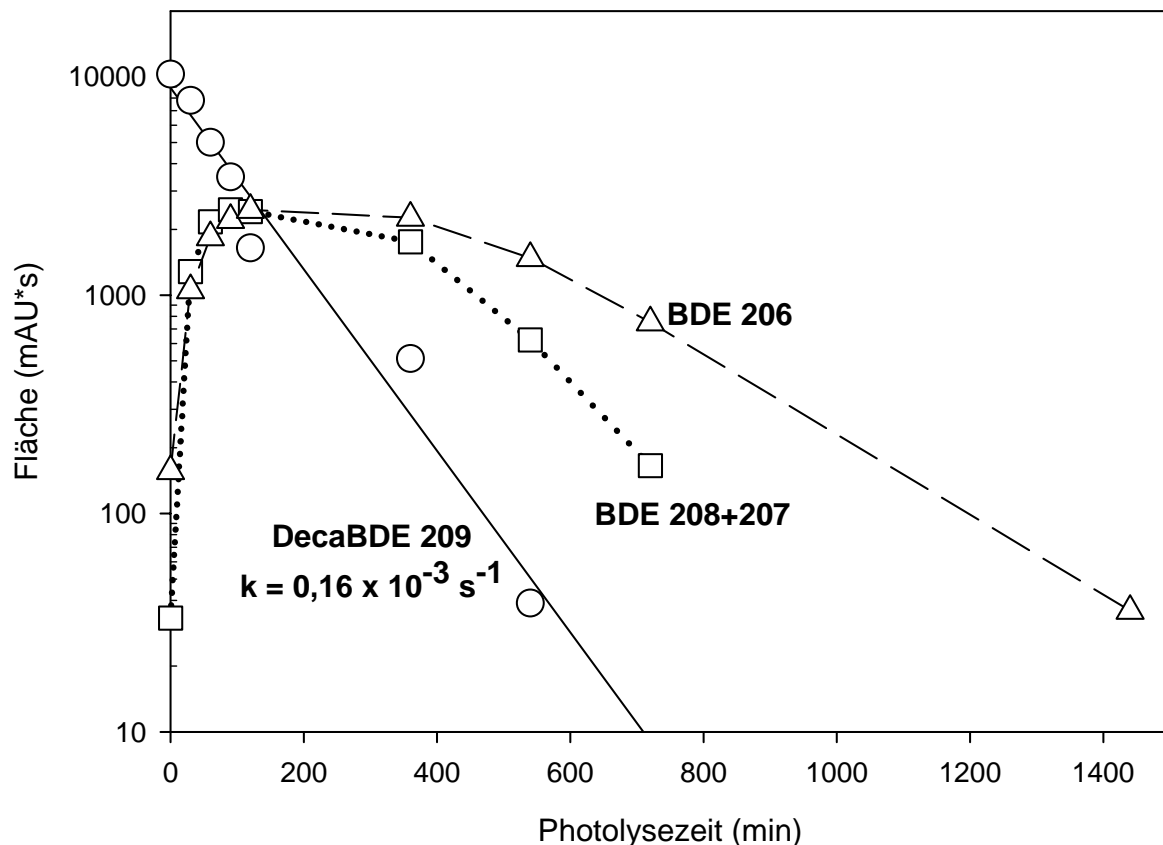


Abb. 44: Photolytischer Abbau von DecaBDE 209 (0,47 mg/L) und Bildung von drei Nona-Kongeneren mit der TL29D16-Lampe in halb-logarithmischer Darstellung. Flächenwerte aus der HPLC-DAD-Analyse.

Die NonaBDEs 208 + 207 haben ihr Maximum bei einer Photolysezeit von 90 min, während das Maximum von NonaBDE 206 bei 120 min liegt. Ab 360 min lässt der Einfluss des DecaBDE's auf die Bildung der drei NonaBDEs nach (die Zunahme ist kleiner als die Abnahme), der photolytische Abbau der Nona-Kongeneren verläuft dann wie eine monoexponentiale Reaktion erster Ordnung (Abb. 45).

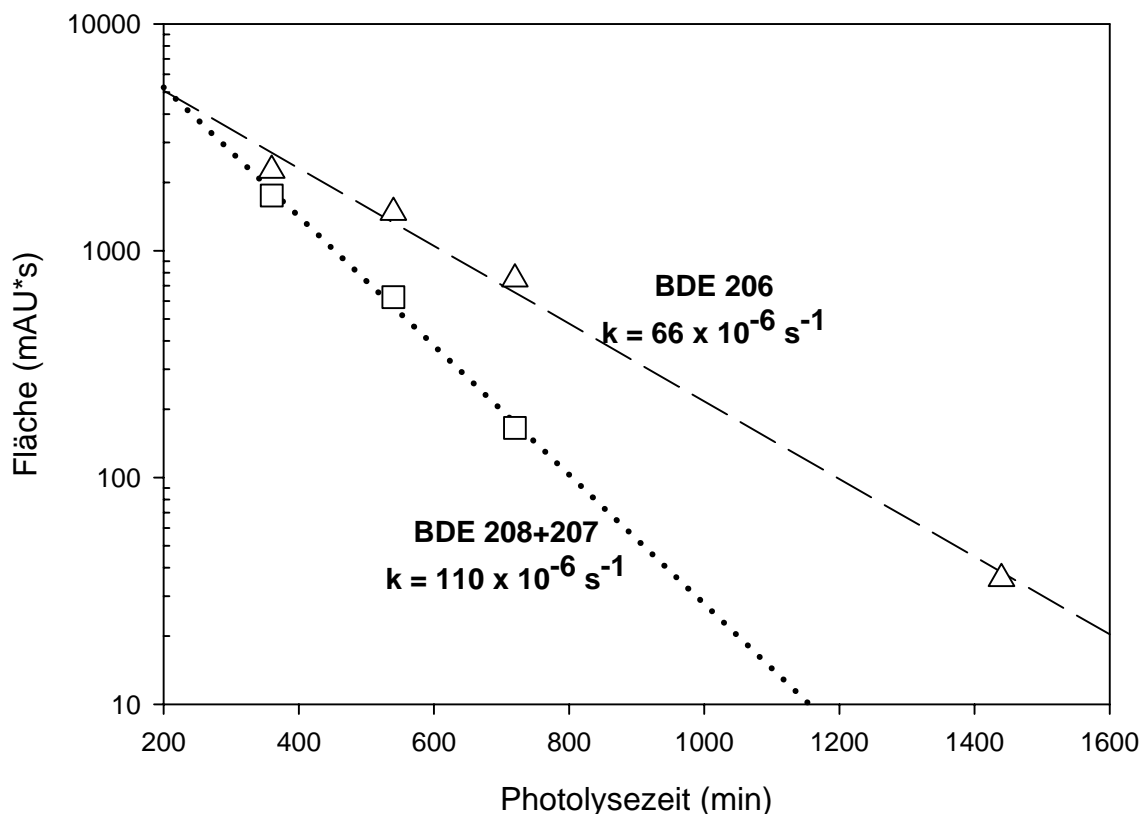


Abb. 45: Photolytischer Abbau der NonaBDEs 208+ 207 und 206 mit der TL29D16-Lampe in halb-logarithmischer Darstellung. Flächewerte aus der HPLC-DAD-Analyse.

Tabelle 27 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten beobachtet (beob.) und theoretisch (theor.) und die Quantenausbeuten des DecaBDEs und der drei NonaBDEs. Die mathematische Erklärung für die Berechnung der beobachteten und theoretischen Geschwindigkeitskonstanten, der Lebensdauer, der Halbwertszeiten und der Quantenausbeuten wurden in Abschnitten 3.3.1. und 3.3.2. beschrieben.

Tabelle 27: Die beobachteten und theoretischen Geschwindigkeitskonstanten, die Lebensdauern, die Halbwertszeiten und die Quantenausbeuten von Deca- und NonaBDEs aus der Photolyse von DecaBDE 209 (0,47 g/L) in THF mit vier TL29D16-Lampen.

Kongener	$k_{\text{beob.}}$ ($\times 10^{-6} \text{s}^{-1}$)	τ (h)	$t_{1/2}$ (h)	$k_{\text{theor.}}$ ($\times 10^{-6} \text{s}^{-1}$)	Φ
DecaBDE 209	160	1,7	1,2	773	0,20
NonaBDE 208 + 207	110	2,5	1,7	-	-
NonaBDE 206	66	4,2	2,9	-	-

Die Berechnung der Quantenausbeuten für die NonaBDEs 207 wurde nicht durchgeführt, da bei diesen Versuchsbedingungen keine Daten über die Bildung der einzelnen Nona-Kongeneren BDE 208 und BDE 207 vorliegen. Bei der HPLC-Analyse treten beide NonaBDEs als Co-elute auf.

Die Quantenausbeuten von DecaBDE 209 aus der Photolyse der kommerziellen Mischung DE-79™ mit einer XOP-Lampe mit einem Filter 1,5 mm Wandstärke stimmt mit dem Ergebnis aus der Photolyse einer DecaBDE Lösung mit vier TL29D16-Lampen überein. Tabelle 28 fasst die Quantenausbeuten der Deca- und NonaBDEs aus verschiedenen Arbeiten zusammen.

Tabelle 28: Die Quantenausbeuten der Deca- und NonaBDEs aus verschiedenen Arbeiten.

	diese	Palm et al.	Eriksson et al.	Bezares-Cruz et al.
	Arbeit	(2003)	(2004)	(2004)
Kongener	Φ (THF)	Φ (THF)	Φ (MeOH/H ₂ O)	Φ (n-Hexan)
DecaBDE 209	0,20	0,38	0,14	0,47
NonaBDE 208	-	-	0,10	-
NonaBDE 207	0,14	-	0,09	-
NonaBDE 206	-	-	0,17	-

Die Diskrepanz bei den Quantenausbeuten von DecaBDE 209 liegt wahrscheinlich in den unterschiedlichen Lichtquellen und in den Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Lichtintensität. Palm et al (2003) schreiben, dass die Fehler bei den Quantenausbeuten bei der Anwendung von polychromatischem Licht sehr groß sind. Die UV-Spektren spielen auch eine wichtige Rolle, wie auch die Lösemittel, in der die Photolyse statt gefunden hat [Eriksson et al., 2004].

3.6. Analyse von DecaBDE 209 auf anorganischem Trägermaterial

Die Eigenschaften von DecaBDE 209 wie niedriger Dampfdruck, geringe Wasserlöslichkeit und hohe Affinität zu Fetten spielen eine wichtige Rolle im Verhalten von DecaBDE 209 in der Umwelt. Diese Eigenschaften führen dazu, dass sich BDE 209 in der Umwelt vor allem im Sediment, an Staubpartikeln oder im Fett biologischer Organismen findet [Watanabe und Sakai, 2003]. Aus diesem Grund wurden Photolyseexperimente von dünnen Belägen von DecaBDE auf anorganischem Trägermaterial durchgeführt.

Das anorganische Trägermaterial wurde wie im Abschnitt 2.4.1. beschrieben mit DecaBDE 209 belegt. Die Konzentration war ca. 5 % w/w im Verhältnis zum Trägermaterial. Als Trägermaterial wurden ein extrem feinteiliges Quarzglaspulver (Aerosil® 380), Mikro-Glashohlkugeln und Kieselgel mit spezifischen Oberflächen von bzw. 380, 0,2 und 500 m²/g verwendet. Die Photolyse wurde mit dem belegten Material in Reinstwasser (wie im Abschnitt 2.4.3 beschrieben) durchgeführt. Nach den Photolyseexperimenten (beschrieben in 2.5.2.) und der Extraktion (beschrieben in 2.4.2.), wurden die Proben mit HPLC-DAD und GC-MS analysiert.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Photolyse von DecaBDE an allen drei Trägermaterialien eintritt. Die Gesamtionenstrom-Chromatogramme (Abb. 46) zeigen die PBDEs und die PBDFs als Produkte der Photolyse von DecaBDE. Es wurden drei NonaBDEs (BDE 208, 207 und BDE 206), sechs OctaBDEs (einige davon sind bekannt aus der kommerziellen Mischung DE-79™: 203, 201, 197 und 196) und zwei HeptaBDEs gebildet. Die PBDEs mit kleinen Bromierungsgraden (< 5) wurden in diesen Experimenten nicht gefunden.

In der Arbeit von Söderström et al. (2004) wurden die PentaBDEs 99 und 100 und auch TetraBDE 47 teilweise nur in einer geringen Menge bei der Photolyse von DecaBDE auf Kieselgel beobachtet. Bei Ahn et al. (2006 b) sind BDE 47 und BDE 99 die zwei häufigsten Kongeneren aus der Umweltprobe, wurden aber dort beim Photoabbau von DecaBDE auf Tonerdmineralien, Metalloxiden und Sediment nicht gefunden. Allerdings wurden ihre Vorläufer BDE 196, 197 und BDE 183 in der Probe von Tonerdenmineralien beobachtet.

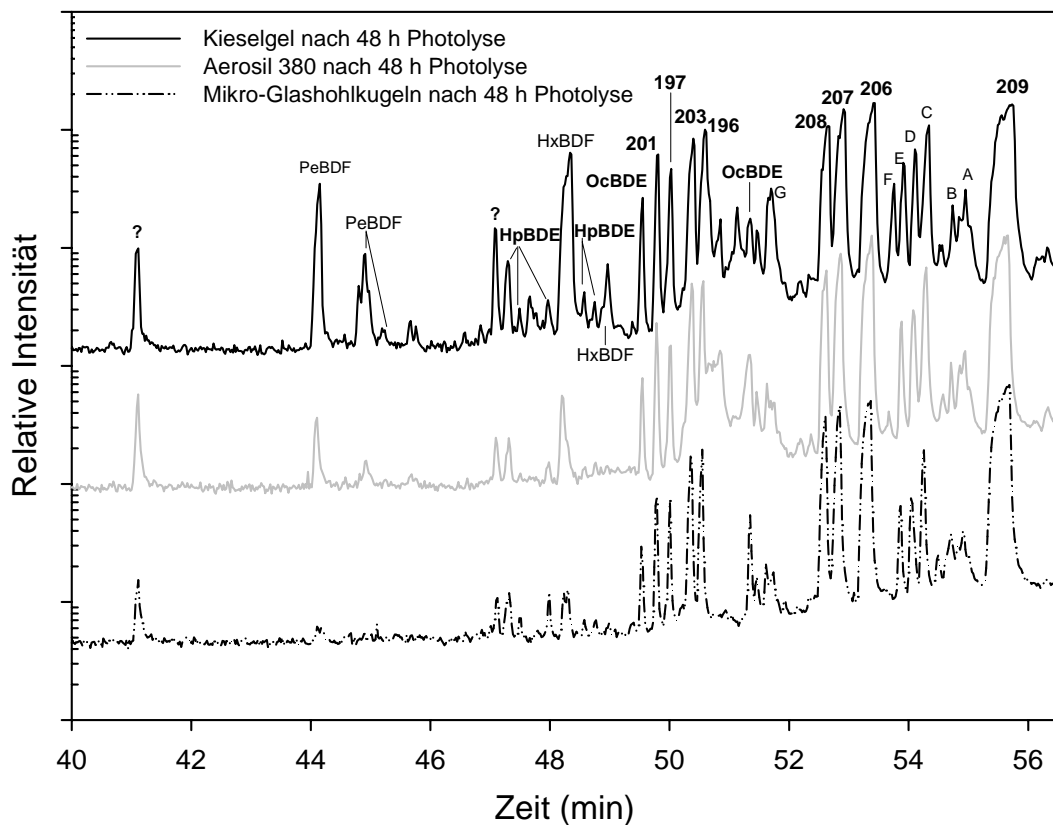


Abb. 46: Gesamtionenstrom-Chromatogramme des DecaBDEs auf Kieselgel, Aerosil® 380 und Mikro-Glashohlkugeln belegt in halb-logarithmischer Darstellung nach 48 Stunden Bestrahlungszeit mit vier UV-Lampen (TL29D16)

Zwischen dem DecaBDE 209 und den drei NonaBDEs wurden einige Peaks nicht identifiziert. In diesem Abschnitt der Retentionszeit (54 bis 55 min) wurde das OctaBDF erwartet. Die Massenspektren zeigen, dass der Peak A die m/z von 400, 381, 233, 221 und 154 mit höherer Intensität hat. Bei Peak B sind die wichtigen m/z 591, 314, 221 und 152. Die C Peak hat die m/z 505 und 468, D und E Peaks haben die m/z 478 und 437 mit höherer Intensität. Der Peak F besitzt die m/z von 668, 589, 373, 292 und 281. Bei Peak G sind die m/z 560, 453, 360 und 293 die ausgeprägtesten. Die beiden mit „?“ gekennzeichneten Peaks sind weder PBDEs noch PBDFs. Der Peak bei 47 min hat die m/z von 564, 510, 433 und 405, während der Peak bei 41 min die m/z 542, 499, 463 und 421 hat, die die wichtigsten im Massenspektrum sind. Die Massenspektren aller unbekannten Peaks sind im Anhang U dargestellt.

3.6.1. Die polybromierten Dibenzofurane

Die Bildung von polybromierten Dibenzofuranen aus Belägen von DecaBDE auf allen drei Trägermaterialien wurde teilweise schon ab 24 h Bestrahlungszeit festgestellt. Dennoch wurde die stärkere Bildung von PBDFs bei der Probe im Kieselgel und nachfolgend von Aerosil® 380 beobachtet. Abbildung 47 zeigt die UV-Spektren der von DecaBDE auf Kieselgel gebildeten PBDFs nach 48 h Photolyse im Vergleich mit den UV-Spektren von PBDF-Standards.

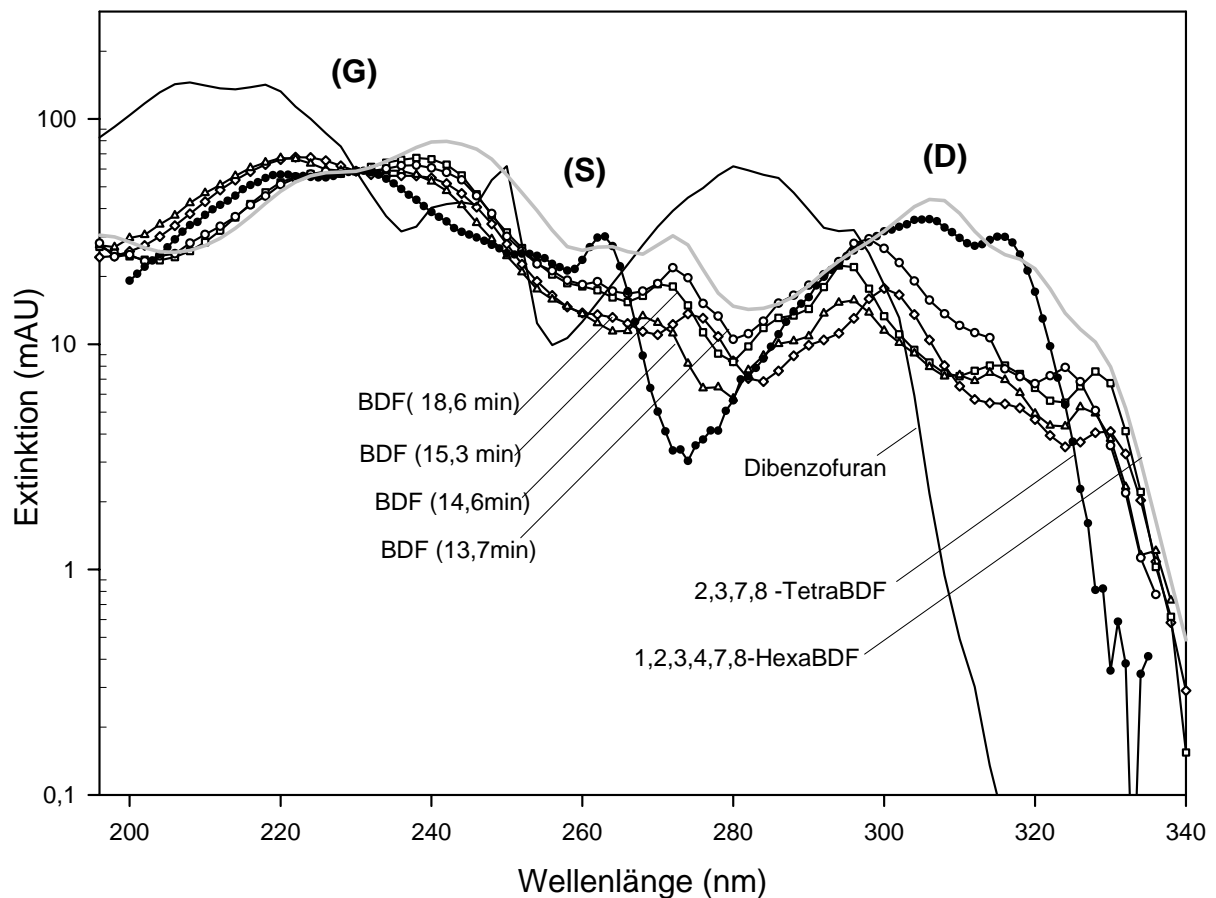


Abb. 47: Halb-logarithmische Darstellung der normalisierten UV-Spektren aus der HPLC-DAD Analyse von den PBDFs gebildet bei der Photolyse von DecaBDE im Kieselgel belegt, im Vergleich mit den UV-Spektren von Dibenzofuran, dem toxischen 2,3,7,8-TetraBDF und 1,2,3,4,7,8-HexaBDE.

Die Bildung von Tetra-, Penta- und HexaBDFs wurden bei den Belägen von DecaBDE 209 auf Sand (Bestrahlungszeit von 96 h), Sediment (244 h) und Boden (244 h) in der Arbeit von Söderström et al. (2004) ebenfalls gefunden.

In Tabelle 29 sind Bandenmaxima und Retentionszeiten der einzelnen PBDFs und der beiden Standards zusammengefasst.

Tabelle 29: Bandenmaxima und Retentionszeiten einzelner PBDFs gebildet bei der Photolyse von DecaBDE 209 im Kieselgel belegt und Standards.

PBDFs	RT aus HPLC (min)	Bande G (nm)	Bande S (nm)	Bande D (nm)
Dibenzofuran	3,50	208, 218	250	280
1	13,7	226, 238	272	298
2	14,6	220,232	268	296
3^a	15,3	224,238	270	294
4	18,6	222, 236	274	300
2,3,7,8-TetraBDF ^b	-	220, 231	263	306, 315
1,2,3,7,8-PentaBDF ^b	-	224, 234	266	306
2,3,4,7,8-PentaBDF ^b	-	224, 236	268	306
1,2,3,4,7,8-HexaBDF ^b	-	242	264, 272	306

a) Photolyse von DecaBDE 209 in gesättigter Lösung

b) Messung von Palm, Daten unveröffentlicht

Das Dibenzofuran (durch Fettdruck hervorgehoben Retentionszeit (15,3 min)) wurde auch bei dem Versuch von DecaBDE 209 in gesättigter Lösung identifiziert. Bei den Gesamtionenstrom-Chromatogrammen (siehe Abb. 46) wurden zwei Hexa- und zwei PentaBDFs beobachtet. Scheinbar sind die PBDFs mit Retentionszeiten von 13,7 und 14,6 min die Penta-Kongeneren, während die Produkte bei 15,3 und 18,6 min die Hexa-Kongeneren sind.

Bei Dibenzofuran liegt die scharfe Bande (S) bei 250 nm und die starke dreieckförmige Bande (D) bei 280 nm. Die UV-Spektren der toxischen 2,3,7,8-Kongeneren (TetraBDFs, Penta-, Hexa- und HeptaBDFs) ergaben für die dreieckförmige Bande Maxima zwischen 305 und 307 nm. Diese Beobachtung schließt die toxischen 2,3,7,8-Kongeneren als Abbauprodukte der Photolyse von DecaBDE-Belägen auf Kieselgel aus.

3.6.2. Verläufe der Photolyse auf dem Trägermaterial

Im Vergleich mit Mikro-Glashohlkugeln wurde eine schnellere Debromierung von DecaBDE auf dem Trägermaterial Kieselgel und Aerosil® 380 beobachtet. Abbildung 48 zeigt den Verlauf der Photolyse und den Abbau von DecaBDE und gleichzeitig die Bildung von BDEs in verschiedenen Bromierungsgraden und die PBDFs.

Bei homogener Belegung (gleichmäßige Schicht von DecaBDE auf der Oberfläche des Trägermaterials) kann man für Kieselgel und Aerosil® 380 eine Schichtdicke von 0,3 und 0,5 nm abschätzen, die in der Größenordnung einer einzelnen Lage von Molekülen liegt (sog. Monolage). Für die Mikro-Glashohlkugeln ergibt sich wegen der geringeren Oberfläche eine Schichtdicke von 0,8 µm. Im Gegensatz zu der Monolage von DecaBDE auf Kieselgel und Aerosil® 380 werden nicht alle DecaBDE-Moleküle auf Mikro-Glashohlkugeln mit dem gleichen Spektrum bestrahlt. Es könnte also sein, dass die DecaBDE-Moleküle nicht bestrahlt werden, da die darüber liegende Schicht von DecaBDE-Molekülen in den inneren Schichten langsamer photolysiert werden und die darüber liegende Schicht von DecaBDE-Molekülen die untere Schicht abkapselt und vor Bestrahlung schützt. Das ist möglicherweise eine Erklärung für den schnellen Abbau des DecaBDEs und der Bildung von niedrigeren Bromierungsgraden der PBDEs und PBDFs auf Kieselgel und Aerosil® 380 im Vergleich zu dem Abbau auf Mikro-Glashohlkugeln.

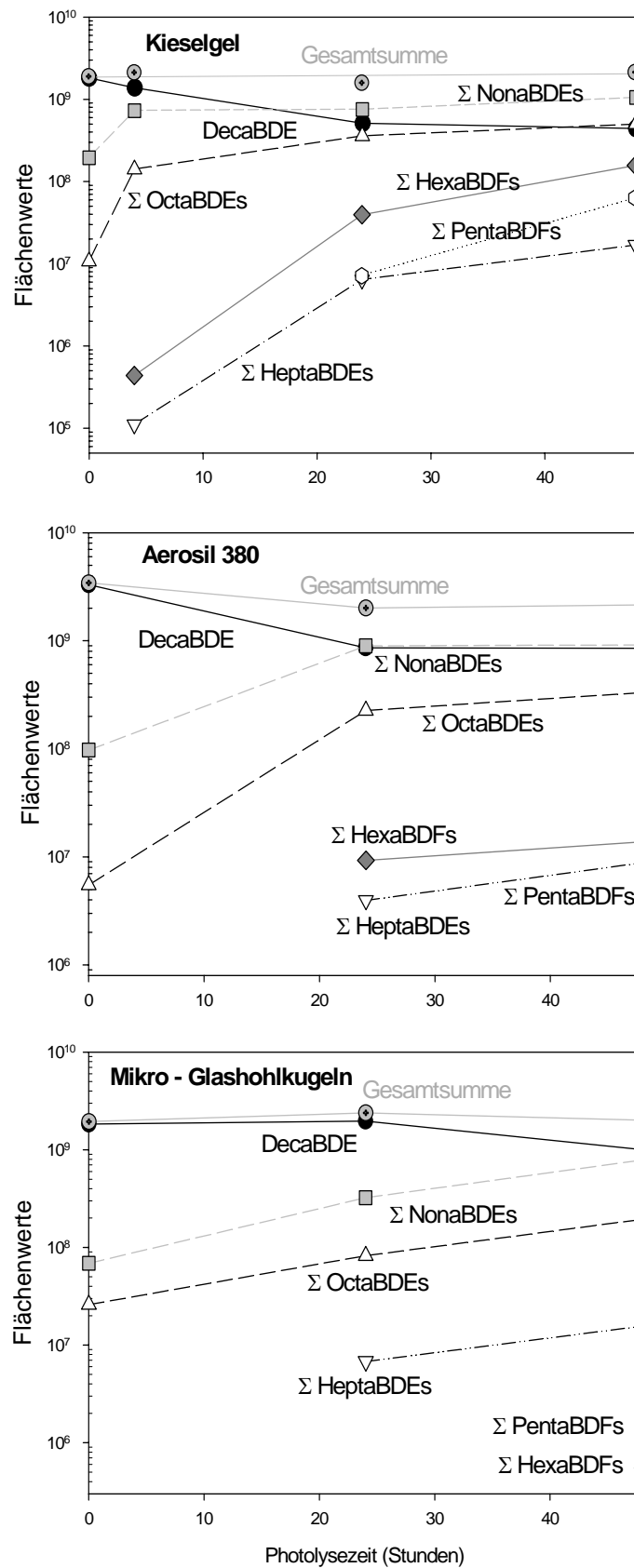


Abb. 48: Abbau und Bildung von PBDEs und PBDFs in verschiedenen Bromierungsgraden aus der Photolyse von DecaBDE in halb-logarithmischer Darstellung für Kieselgel, Aerosil® 380 und Mikro-Glashohlkugeln.

4. ZUSAMMENFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, die photochemischen Abbauprozesse von technischen Produkten zu untersuchen, die als Flammschutzmittel verwendet werden: die polybromierten Diphenylether (PBDEs) Deca-, Octa- und PentaBDE.

Die Bestrahlung der kommerziellen Mischungen wurde in einer Karussell-Bestrahlungsapparatur und/oder mittels Gesichtsbräuner durchgeführt. Für den photolytischen Abbau unter umweltrelevanten Bedingungen ist ein sonnenähnliches Spektrum notwendig. Dieses wurde durch die eingesetzte Xenon-Lampe (XOP-7, 500 W) mit einem Filter aus Duranglas (1,5 mm Wandstärken) und durch 4 oder 6 UV-Leuchtstoffröhren (TL29D16, 16 W) erreicht. Der Verlauf der Photolyse wurde mit HPLC-DAD und/oder mit GC-MS verfolgt.

Von den PentaBDEs sind BDE 99 und BDE 100 am häufigsten in der Umweltprobe aufgetreten und haben zugleich den größten Gewichtsanteil in der kommerziellen Mischung DE-71TM. Während der Photolyse von BDE 100, 99 und 85 wird hauptsächlich TetraBDE 47 gebildet. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Debromierung von BDE 85 und BDE 99 waren mit beiden Lampen deutlich größer als bei BDE 100. Die Quantenausbeuten der PentaBDEs 85, 99 und 100 in THF/Hexan (2/1 v/v) betrugen 0,22, 0,17 und 0,13. Die größere Quantenausbeute für BDE 85 verursacht den schnelleren Photoabbau dieses Penta-Kongeners im Vergleich zu BDE 99 und BDE 100. BDE 100 wurde als das photostabilste der drei Penta-Kongeneren der kommerziellen Mischung DE-71TM identifiziert.

Der Verlauf der Photolyse der kommerziellen Mischung DE-79TM zeigt einen schnellen Abbau von DecaBDE 209 und NonaBDE 207+208. Nachdem DecaBDE 209 mehr als zur Hälfte abgebaut ist, beginnt die Debromierung des NonaBDE 206 mit einer Geschwindigkeit, die ca. der Hälfte der Geschwindigkeit der Summe BDE 207+208 entspricht. Auch beim Abbau der OctaBDEs 203, 197 und 196 und von HeptaBDE 180 in der kommerziellen Mischung DE-79TM handelt es sich um Folgereaktionen mit fortschreitender Debromierung. Die Quantenausbeuten in THF der DecaBDE 209 und NonaBDE 207 waren 0,20 bzw. 0,14. Die Photodebromierung von HeptaBDE 183 als einzelnes Kongener verläuft über die Bildung von 7 Hexa-Kongeneren, hauptsächlich bei BDE 153. Eine Quantenausbeute von 0,11 wurde für den Abbau von BDE 183 in THF/Hexan (2/1 v/v) bestimmt.

DecaBDE 209 wurde in THF-Lösung und auf anorganischem Trägermaterial photolysiert. Die Lebensdauer von DecaBDE 209 in Lösung ist ca. 1,7 Stunden. Als Octa-Produkte aus dem Abbau von DecaBDE 209 bzw. NonaBDEs traten (in Reihenfolge der Häufigkeit) BDE 196 > BDE 203 > BDE 201 > BDE 197 auf.

Es wurden keine PBDEs mit Bromierungsgraden < 5 bei der Photolyse von DecaBDE auf den anorganischen Trägermaterialien Quarzglaspulver (Aerosil® 380), Mikro-Glashohlkugeln und Kieselgel gefunden. Eine schnellere Debromierung von DecaBDE wurde auf Kieselgel und Aerosil® 380 im Vergleich zu den Mikro-Glashohlkugeln beobachtet. Die unterschiedlichen Trägermaterialien haben einen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit von DecaBDE, aber das Photolyseprodukt-Muster bleibt gleich.

Bei der Photolyse der kommerziellen Mischung DE-79™ und von DecaBDE 209 in Lösung wurden gleichzeitig mit der Debromierung der PBDEs verschiedene PBDFs und sogar das Muttermolekül Dibenzofuran gebildet. Die Bildung von polybromierten Dibenzofuranen spielt eine wichtige Rolle in dem Abbauweg bei der Photolyse von PBDEs mit höherem Bromierungsgrad. In der kommerziellen Mischung DE-79™ nach 48 h Bestrahlung liegt der Gewichtsanteil von PBDFs bei ca. 17 %. Während beim DecaBDE in Lösung nach 46 h Bestrahlung der Gewichtsanteil von PBDFs bei ca. 13 % liegt.

Die PBDFs wurden bei der Photolyse von DecaBDE auf anorganischem Trägermaterial hauptsächlich bei Versuchen mit dem Kieselgel beobachtet. Bei DecaBDE in Lösung wurden polybromierte Dibenzofurane mit kleinerem Bromierungsgrad als bei der gesättigten Lösung mit Bodensatz und auf anorganischem Trägermaterial gebildet. Die Bildung der toxischen 2,3,7,8-bromierten Dibenzofurane konnte in allen Versuchen ausgeschlossen werden.

5. SUMMARY

The goal of this work was the study the photodegradation of technical flame retardant products: the polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) deca-, octa and pentaBDE.

The irradiation of the commercial mixtures was carried out in a merry-go-round apparatus and/or by UV-fluorescent lamps mounted in a support. For the photolytic degradation under environmental relevant conditions it is necessary to use a sun-like spectrum. This could be achieved by using a xenon lamp (XOP-7, 500 W), filtered by a Duran glass (1.5 mm thickness) and by 4 or 6 (TL29D16, 16 W each). The progress of the photolysis was traced by HPLC-DAD- and/or GC-MS-analysis.

Concerning the pentaBDEs, BDE99 and BDE100 are most frequent in the environmental sample and have at the same time the highest weight fraction in the commercial mixture DE-71™. During the photolysis of BDE100, 99 and 85 the tetra BDE47 was mainly formed. The debromination rate constants of BDEs 85 and 99 were found to be much higher than of BDE100, for both lamps. The quantum yields from pentaBDEs 85, 99 and 100 in THF/hexane (2/1 v/v) were found to be 0.22, 0.17 and 0.13, respectively. The higher quantum yield from BDE 85 determines the rapid photolytic degradation of this congener in comparison with BDE99 and BDE100. The BDE100 was identified as the most photostable compound of the three penta congeners in the commercial mixture DE-71™.

The photolysis of commercial mixture DE-79™ shows a rapid degradation of decaBDE209 and nonaBDE207+208. After the degradation of BDE209 to less than haft, the debromination of BDE206 starts with a rate constant of about half of the equivalent of the sum nonaBDE207+208. The degradation of the octaBDEs 203, 197 and 196 and the heptaBDE180 in the commercial mixture DE-79™ also consists of a consecutive reaction with a progressive debromination. The quantum yields in THF of decaBDE209 and nonaBDE207 were found to be 0.20 and 0.14, respectively. The photodebromination for the heptaBDE 183 as single congener occurs via 7 hexa congeners, mainly hexaBDE153. A quantum yield of 0.11 was determined for the degradation heptaBDE183 in THF/hexane (2/1 v/v).

The photolytic degradation of decaBDE was examined in THF solution and with decaBDE adsorbed on inorganic carrier materials. The lifetime of decaBDE in solution is about 1.7 h. The octa products that appeared from the degradation of decaBDE209 and nonaBDEs were (in frequency of occurrence) BDE196 > BDE203 > BDE 201 > BDE 197.

There were no PBDEs with bromination level less than 5 found in the photolysis of decaBDE 209 adsorbed on the following inorganic carrier materials: Silica gel, Aerosil® 380 and glass micro spheres. The debromination of decaBDE was faster on the inorganic carrier

materials silica gel and Aerosil® 380 in comparison to the glass micro spheres. The different matrices affect the degradation rate of decaBDE, meanwhile the profile of degradation products remains the same.

During the photolysis of the commercial mixture DE-79™ and of the solution of decaBDE209 in THF, the debromination of PBDEs occurred simultaneously with the formation from various PBDFs and even of the basic molecule dibenzofuran. The formation of polybrominated dibenzofurans is very important in the degradation pathway of the photolysis of PBDEs with higher bromination levels. In the case of the commercial mixture DE-79™ the weight fraction of PBDFs is approximately 17 % after 48 h irradiation. For a solution of decaBDE209 a weight fraction from PBDFs is approximately 13 % after 46 h irradiation.

The formation of PBDFs from adsorbed decaBDE209 was mainly observed for samples adsorbed on silica gel. In the case of decaBDE209 solution the formation of polybrominated dibenzofurans occurred with lower bromination levels than decaBDE209 saturated solution and decaBDE 209 adsorbed on inorganic carrier materials. The formation of toxic 2,3,7,8-brominated dibenzofurans could not be observed in all experiments.

6. LITERATUR

- Ahn, M.-Y., Filley, T., Jafvert, C. T., Nies, L., Hua, I.: Birnessite mediated debromination of decabromodiphenyl ether. *Chemosphere* **64** (2006 a) 1801-1807.
- Ahn, M.-Y., Filley, T., Jafvert, C. T., Nies, L., Hua, I., Bezares-Cruz, J.: Photodegradation of decabromodiphenyl ether adsorbend onto clay minerals, metal oxides, and sediment. *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006 b), 215-220.
- Alaee, M., Wenning, R. J.: The significance of brominated flame retardants in the environment: current understanding, issues and challenges. *Chemosphere* **46** (2002) 579-582.
- Anderson, O., Blomkist, G.: Polybrominated aromatic pollutants found in fish in Sweden. *Chemosphere* **10** (1981) 1051-1060.
- Atkins, P. W.: Physikalische Chemie, Dritte, korrigierte Auflage. Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- Ballschmiter, K., Zell, M.: Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass-capillary gas-chromatography. Composition of technical Aroclor-PCB and Colphen-PCB mixtures. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **302** (1980) 20-31.
- Ballschmiter, K., Bacher, R.: Dioxine: Chemie, Analytik, Vorkommen, Umweltverhalten und Toxikologie der halogenierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane. VCH, Weinheim (1996).
- Bezares-Cruz, J., Jafvert, C. T., Hua, I.: Solar photodecomposition of decabromodiphenyl ether: products and quantum yield. *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 4149-4156.
- Birnbaum, L. S., Staskal, D. F.: Brominated Flame Retardants: cause for concern? *Environ. Health Perspectives* **112** (2004) 9-17.
- Bocio, A., Llobet, J. M., Domingo, J. L., Corbella, J., Teixido, A., Casa, C. J.: Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in foodstuffs: human exposure through the diet. *J. Agric. Food Chem.* **51** (2003) 3191-3195.
- Bree, A., Vilkos, V. V. B., Zwarich, R.: Some electronic spectra of dibenzofuran. *J. Mol. Spectrosc.* **48** (1973) 135-147.
- Bundesgesetzblatt: Siebte Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen vom 15. August 2003, 2003, Teil I Nr. 44, 1697.
- Buser, H.-R.: Polybrominated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins: thermal reaction products of polybrominated diphenyl ether flame retardants. *Chemosphere* **17** (1988) 889-903.
- Calvert, J. G., Pitts Jr., J. N.: Photochemistry, John Wiley & Sons, New York (1966).

- Clausen, E., Lahaniatis, E. S., Bahdir, M., Bienik, D.: Bestimmung von bromierten Dibenzofuranen, die bei der Thermolyse von Polymeren mit Decabromdiphenylether als Flammenschutzmittel gebildet werden. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **327** (1987) 297-300.
- Choudhry, G. G., Hutzinger, O.: Photochemical formation and degradation of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins. *Residue Rew.* **84** (1982) 113-116.
- Cullis, C. F.: The use of bromine compounds as flame retardants, in: D. Price, B. Iddon, B. J. Wakefield, Bromine Compounds, Kap. 9, Elsevier, Amsterdam (1988).
- da Rosa, M. B., Krüger, H.-U., Thomas, S., Zetzsch, C.: Photolytic debromination and degradation of decabromdiphenyl ether, an exploratory kinetic study in toluene. *Fresenius Environ. Bulletin* **12** (2003) 940-945.
- de Boer, J., Robertson, L. W., Dettmer, F., Wichmann, H., Bahadir, M.: Polybrominated diphenylethers in human adipose tissue and relation with watching television – a case study. *Organohalogen Comp.* **35** (1998) 407-410.
- de Carlo, V. J.: Studies on brominated chemicals in the environment. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **320** (1979) 678-681.
- de Wit, C.: An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere* **46** (2002) 583-624.
- de Wit, C., Alaee, M., Muir, D. C. G.: levels and trends of brominated flame retardants in the Arctic. *Chemosphere*, **64** (2006) 209-233.
- Donnelly, J. R., Munslow, W. D., Vonnahme, T. L., Nunn, N. J., Hedin, C. M., Sovocool, G. W., Mitchum, R. K.: The Chemistry and Mass Spectrometry of Brominated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. *Biomedical and Environ. Mass Spectrometry* **14** (1987) 465-472.
- Drohmann, D.: Das Anwendungsspektrum bromierter Flammenschutzmittel: Einsetzbarkeit, Eigenschaften, Umweltdiskussion. Haus der Technik, Essen (2001).
- Eriksson, J., Green, N., Marsh, G., Bergman, A.: Photochemical decomposition of 15 polybrominated diphenyl ether congeners in methanol/water. *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 3119-3125.
- Europäische Union: Richtlinie 2003/108/EC des europäischen Parlaments und des Rates vom 08.12.2003 zur Änderung der Richtlinie 2002/96/EC über Elektro- und Elektronik-Altgeräte, Amtsblatt der Europäische Union, 31.12.2003, L 345/106.
- Europäische Union: Richtlinie 2003/11/EC des europäischen Parlaments und des Rates vom 06.02.2003 zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG des Rates über Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Pentabromdiphenylether, Octabromdiphenylether), Amstblatt der Europäische Union, 42.2003.45.
- Europäische Union: Risk Assessment Report: *bis* (pentabromophenyl) ether vol. 17 (2002) EUR 20402 EN
- Europäische Union: Risk Assessment Report: Diphenyl ether, octabromo derivative vol. 16 (2003) EUR 20403 EN

- Europäische Union: Risk Assessment Report: Diphenyl ether, pentabromo derivative vol. 5 (2001) EUR 19730 EN
- Fiedler, H.: 6. Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Uses and Environmental Releases. http://www.chem.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/stpetbrg/fiedler1.htm. (2003)
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N.: Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley & Sons, New York (1986) 60.
- Fisk, P. R., Girling, A. E., Wildey, R. J.: Prioritisation of flame retardants for environmental risk assessment. Environment Agency (2003) <http://www.environment-agency.gov.uk/>
- Gama, A. C., Viana, P., Barceló, D., Herols, B., Bordado, J. C., Ikononou, M.: Photodegradation of decabromodiphenyl ether in solvents under simulated solar irradiation. In: The International Workshop on Brominated Flame Retardants (BFR) CD-ROM, Amsterdam (2007).
- Gearhart, J., Posselt, H.: Toxic at any speed: Chemicals in cars and the need for sage alternatives. Ecology Center (2006) Michigan.
- Gerecke, A.: Brominated flame retardants in settled dust of a commercial aircraft. In: The International Workshop on Brominated Flame Retardants (BFR) CD-ROM, Amsterdam (2007).
- Gouin, T., Bocking, S., Mackay, D.: Policy by analogy: precautionary principle, science and polybrominated diphenyl ethers. *Int. J. Global Environmental Issues*. **5** (2005) 54-67.
- Gray, A. P., Cepa S. P., Solomon, I. J., Anilin, O.: Synthesis of specific polychlorinated dibenzo-p-dioxins. *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2435-2437.
- Hanari, N., Kannan, K., Miyake, Y., Okazawa, T., Kodavanti, P. R., Aldous, K., Yamashita, N.: Occurrence of polybrominated biphenyls, polybrominated dibenzofurans as impurities in commercial polybrominated diphenyl ether mixtures. *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 4400-4405.
- Herrmann, T., Schilling, B., Pöpke, O.: Photolysis of PBDEs in solvents by exposure to daylight in a routine laboratory. *Organohalogen Comp.* **63** (2003) 361-364.
- Hesse, M., Meir, H., Zeeh, B.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 4. überarbeitete Auflage, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart (1991).
- Hites, R.: Polybrominated diphenyl ethers in the environment and in people: a meta-analysis of concentrations. *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 945-956.
- Hoh, E., Hites, R. A.: Brominated flame retardants in the atmosphere of the east-central United States. *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 7794-7802.
- Hua, I., Kang, N., Jafvert C. T., Fábrega-Duque, J. R.: Heterogeneous photochemical reactions of decabromodiphenyl ether. *Environ. Toxicol. Chem.* **22** (2003) 798-804.
- Hu, J., Eriksson, L., Bergman, A., Jakobsson, E., Kolehmainen, E., Knuutinen, J., Suontamo, R., Wie, X.: Molecular orbital studies on brominated diphenyl ethers. Part II – reactivity and quantitative structure-activity (property) relationships. *Chemosphere* **59** (2005) 1043-1057.

- Jansson, B., Asplund, L., Olsson, M.: Brominated flame retardants – ubiquitous environmental pollutants? *Chemosphere* **16** (1987), 2343-2349.
- Jenkner, H.: Branschutzausrüstung für Thermoplaste, in: R. Gätcher, H. Müller, Taschenbusch der Kunststoffadditive, Kap. 11, Carl Hanser Verlag, München (1983).
- Jensen, E., Egan, S. K., Canaday, R. A., Bolger, P. M.: Dietary exposures to persistent organic pollutants. *Toxicol. Ind. Health* **17** (2001) 157-162.
- Kemmlin, S.: Polybromierte Flammenschutzmittel: Entwicklung eines Analyseverfahrens und Untersuchung und Bewertung der Belastungssituation ausgewählter Umweltkompartimente. Dissertation, Technischen Universität Berlin, Berlin (2000).
- Konstantinov, A., Arsenault, G., Chittim, B., McCrindle, R., Potter, D., Tashiro, C., Yeo, B.: Identification of minor components in a DE-71™ Technical Penta-BDE Mix using ¹H-NMR and GC/MS. *Organohalogen Comp.* **67** (2005) 423-425.
- Konstantinov, A., Arsenault, G., Chittim, B., McCrindle, R., Potter, D., Tashiro, C., Yeo, B.: Identification of minor components in a DE-79™ Technical Mix by means of ¹H-NMR and GC/MS. *Organohalogen Comp.* **68** (2006) 105-108.
- Kopecky, J.: Photochemistry a visual approach. Wiley-VCH, Weinheim (2001) 4.
- Korytar, P., Covaci A., de Boer, J., Gelbin, A., Brinkman, U. A. T.: Retention-time database of 126 polybromierte diphenyl ether congeners and two Bromkal technical mixtures on seven capillary gas chromatographic columns. *J. Chromatogr. A* **1065** (2005) 239-249.
- Krüger, C.: Polybromierte Biphenyle und polibromierte Biphenylether – Nachweis und Bestimmung in ausgewählten Lebensmitteln. Inaugural Dissertation, Universität Münster, Münster (1988).
- Kuch, B., Schneider, C., Rupp, S., Recke, R. v. d., Bopp, K., Metzger, J. W., Strack, S.: Polybromierte Diphenylether und Tetrabrombisphenol A: Untersuchungen zum Abbau und Metabolismus, Bestimmung in Nahrungsmitteln. Abschlussbericht in der Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS), Mai (2005).
- Kuivikko, M., Kotiaho, T., Taskanen, A., Vähätalo, A. V.: Decomposition of PBDEs by direct photolysis in marine surface waters. In: The International Workshop on Brominated Flame Retardants (BFR) CD-ROM, Amsterdam (2007).
- La Guardia, M. J., Hale, R. C., Harvey, E.: Detailed polybrominated diphenyl ether (PBDE) congener composition of the widely used penta-, octa-, and deca-PBDE technical flame-retardant mixtures. *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 6247-6254.
- Lenoir, D., Schramm, K.-W., Hutzinger, O., Schedel, G.: Photochemical degradation of brominated dibenzo-p-dioxins and -furans in organic solvents. *Chemosphere* **22** (1991) 821-834.
- McDonald, T.: A perspective on the potential health risks of PBDEs. *Chemosphere* **46** (2002) 745-755.
- Meerst, I. A. T. M., van Zanden, J. J., Luijks, E. A., C., van Leeuwen-Bol, I., Marsh, G., Jakobsson, E., Bergaman, A., Brouwer, A.: Potent competitive interaction of some brominated flame retardants and related compounds with human Transthyretin in vitro. *Toxicol. Sci.* **56** (2000) 95-104.

- Meironyte, D., Noven, K., Bergaman, A.: Analysis of polybrominated diphenyl ethers in Swedish human milk. A time – related trend study 1972 – 1997. *J. Toxicol. Environ. Health, Part A*, **58** (1999) 327-341.
- Menear, J. H., Lee, C.-C.: Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: literature review and health assessment. *Environ. Health Perspectives Supplements* 102 Suppl. 1 (1994) 265-274.
- Milano J. C., Yassin-Hussan, S., Vernet, J. L.: Photochemical degradation of 4-bromodiphenyl ether: influence of hydrogen peroxide. *Chemosphere* **25** (1992) 353-360.
- Nestrick, T. J., Lamparski, L. L., Townsend, D. I.: Identification of tetrachlorodibenzo-p-dioxin isomers at the 1-ng level by photolytic degradation and pattern recognition techniques. *Anal. Chem.* **52** (1980) 1865-1874.
- Olsman, H., Bavel, B. Kalbin, G., Petterson, A., Stenlund, S., Strid, A., Engwall, M.: Formation of dioxin-like compounds as photoproducts of decabromodiphenyl ether (DEBDE) during UV-irradiation. *Organohalogen Comp.* **58** (2002) 41-44.
- Otha, S., Nishimura, H., Nakao, T., Aozasa, O., Miyata, M.: Characterization of the photolysis of decabromodiphenyl ether and the levels of PBDEs as its photoproducts in atmosphere air in Japan. *Organohalogen Comp.* **52** (2001) 321-324.
- Otto, M.: Analytische Chemie. Zweite, vollständig überarbeitete Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, (2000).
- Palm, W.-U., Kopetzky, R., Sossinka, W., Krüger, H.-U., da Rosa, M. B., Thomas, S., Zetzsch, C.: Environmental Photochemistry of Decabromodiphenyl Ether: UV spectra. Final Report of the Fraunhofer-Institut at Hannover, July (2003).
- Palm, W.-U., Kopetzky, R., Sossinka, W., Ruck, W., Zetzsch, C.: Photochemical reactions of brominated diphenylether in organic solvents and adsorbed on silicon dioxide in aqueous suspension. *Organohalogen Comp.* **66** (2004) 4105-4110.
- Perkampus, H.-H.: UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen. Springer Verlag, Heidelberg (1986) 4.
- Peterman, P. H., Orazio, C. E., Feltz, K. P.: Sunlight photolysis of 39 mono-hepta PBDE congeners in lipid. *Organohalogen Comp.* **63** (2003) 357-360.
- Poland, A.E., Yang, G.C.: Preparation and characterization of chlorinated dibenzo-p-dioxins. *J. Agr. Food Chem.* **20** (1972) 1093-1099.
- Podoll, R. T., Jaber, H. M., Mill, T.: Tetrachlorodibenzodioxin: rates of volatilization and photolysis in the environment. *Environ. Sci. Technol.* **20** (1986) 490-492.
- Preiss, A., Elend, M., Geller, A. M., Liu, Q., Krüger, H.-U., Zetzsch, C.: Analysis of octabromodiphenylether DE-79 by ¹H NMR, UV spectra and photolytic transformation. *Organohalogen Comp.* **67** (2005) 462-466.
- Raff J., Hites, R.: Deposition versus Photochemical Removal of PBDEs from Lake Superior Air. *Environ. Sci. Technol.* **41** (2007) 6725-6731.
- Rayne, S., Ikonomou M.: Predicting gas chromatographic retention times for the 209 polybrominated diphenyl ether congeners. *J Chromatogr A* **1016** (2003) 235-248.

- Rayne, S., Ikonou M., MacMurray, D. W.: Anaerobic microbial and photochemical degradation of 4,4'-dibromodiphenyl ether. *Water Research* **37** (2003) 551-560.
- Ryan, J. J., Schechter, A., Pavuk., M., Pöpke, O., Ryan, J., Birnbaum, L., Rosen, R.: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in human milk occurrence world wide. In: The third International Workshop on Brominated Flame Retardants (BFR) Tagungsband 17-21, Toronto (2004).
- Sánchez-Prado, L., González-Barreiro, C., Lores, M., Llompart, M., García-Jares, C., Cela, R.: Photochemical studies of a polybrominated diphenyl ethers (PBDES) technical mixture by solid phase microextraction (SPME). *Chemosphere* **60** (2005) 922-928.
- Sánchez-Prado, L., Lores, M., Llompart, M., García-Jares, C., Bayona, J. M., Cela, R.: Natural sunlight and sun simulator photolysis studies of tetra – to hexa – brominated diphenyl ethers in water using solid-phase microextraction. *J. Chromatogr. A* **1124** (2006) 157-166.
- Schechter, A., Pöpke, O., Ryan, J. J., Birnbaum, L., Rosen, R.: Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in US mothers' milk. *Environ. Health Perspect.* **111** (2003) 1723-1729.
- Sellström, U., Söderström, G., de Wit, C., Tysklind, M.: Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (DeBDE). *Organohalogen Comp.* **35** (1998) 447-450.
- Sjödin, A., Jakobsson, E., Kierkegaard, A., Marsh, G., Sellström, U.: Gas chromatographic identification and quantification of polybrominated diphenyl ethers in a commercial product, Bromkal 70-5DE. *J. Chromatogr. A* **822** (1998) 83-89.
- Söderström, G., Sellström, U., de Wit, C., Tysklind, M.: Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209). *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 127-132.
- Stanley, J. S., Cramer, P. H., Thorburg, K. R., Remmers, C. J., Breen, J. J., Schwemberger, J.: Mass spectral confirmation of chlorinated and brominated diphenylethers in human adipose tissues. *Chemosphere* **23** (1991) 1185-1195.
- Stapleton, H., Alaee, M., Letcher, R., Baker, J.: Debromination of the flame retardant decabromodiphenyl ether by juvenile carp (*Cyprinus carpio*) following dietary exposure. *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 112-119.
- Stapleton, H., Dodder, N. G., Offenberg, J. H., Schantz, M. M., Wise, S.: Polybrominated diphenyl ethers in house dust and clothes dryer lint. *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 925-931.
- Stapleton, H., Kelly, S., Benedict, R., Mitchelmore, C.: Debromination of decabromodiphenyl ether (BDE 209) in human and fish liver microsomes. In: The International Workshop on Brominated Flame Retardants (BFR) CD-ROM, Amsterdam (2007).
- Schutt, L., Bunce, N. J.: Photodelagogeniation of Aryl Halides, Kap. 38. In: CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, 2nd Edition; CRC Press, New York (2004).
- Thuresson, K., Hoglund, P., Hagmar, L., Sjödin, A., Bergman, A., Jakobsson, K.: *Environ. Health Perspectives* **114** (2006) 176-181.
- Tysklind, M., Sellström, U., Söderström, G., de Wit, C.: Abiotic transformation of polybrominated diphenylether (PBDEs): photolytic debromination of decabromo diphenyl ether. In: Brominated Flame Retardants Conference (BFR) Abstract Book, Ontario (2001) 42-45.

Vieth, B., Rüdiger, T., Ostermann, B., Mielke, H.: Rückstände von Flammschutzmitteln in Frauenmilch aus Deutschland unter besonderer Berücksichtigung von polybromierten Diphenylethern (PBDE). Abschlussbericht des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Berlin, Mai 2005.

<http://www.bsef.com/bromine/faq> am 01.03.2007

Wania, F., Dugani, C. B.: Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models. *Environ. Toxicol. Chem.* **22** (2003), 1252-1261.

Watanabe, I., Tatsukawa, R.: Formation of brominated dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabrombiphenyl ether in hexane solution by UV and sunlight. *Bull Environ. Contam. Toxicol.* **39** (1987) 953-959

Watanabe, I., Sakai, S.: Environmental release and behaviour of brominated flame retardants. *Environment International* **29** (2003) 665-682.

Wellington Reporter, 10 June 2005, Wellington Laboratories. www.well-labs.com

WHO: Health risks of persistent organic pollutants from long-range transboundary air pollution. World Health Organization, Geneva (2003).

WHO/IPCS: Environmental Health Criteria 162: Polybrominated Diphenyl Ethers. World Health Organization, Geneva (1994).

WHO/IPCS: Environmental Health Criteria 205: Polybrominated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. World Health Organization, Geneva (1998).

Wilford, B. H., Shoeib, M., Harner, T., Zhu, J., Jones, K. C.: Polybrominated diphenyl ether in indoor dust in Ottawa, Canada: implications for sources and exposure. *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 7027-7035.

Wöhrle, D., Tausch, M.W., Stohrer, W.-D.: Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente. Wiley-VCH, Weinheim (1998).

Zeng, X.: Development, Validation and the application of a congener specific photodegradation model for PBDEs. Dissertation, Oregon State University, Corvallis (2007).

Zetzsch, C., Palm, W.-U., Krüger, H.-U.: Photochemistry of 2,2',4,4',5,5'-HexaBDE (BDE 153) in THF and adsorbed on SiO₂: first observations of OH Reactivity of BDEs on Aerosol. *Organohalogen Comp.* **66** (2004) 2256-2262.

Zier, B.: Bildung und Verhalten halogenierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane bei thermischen Prozessen. Dissertation, Technischen Universität München, München (1991).

7. ANHANG

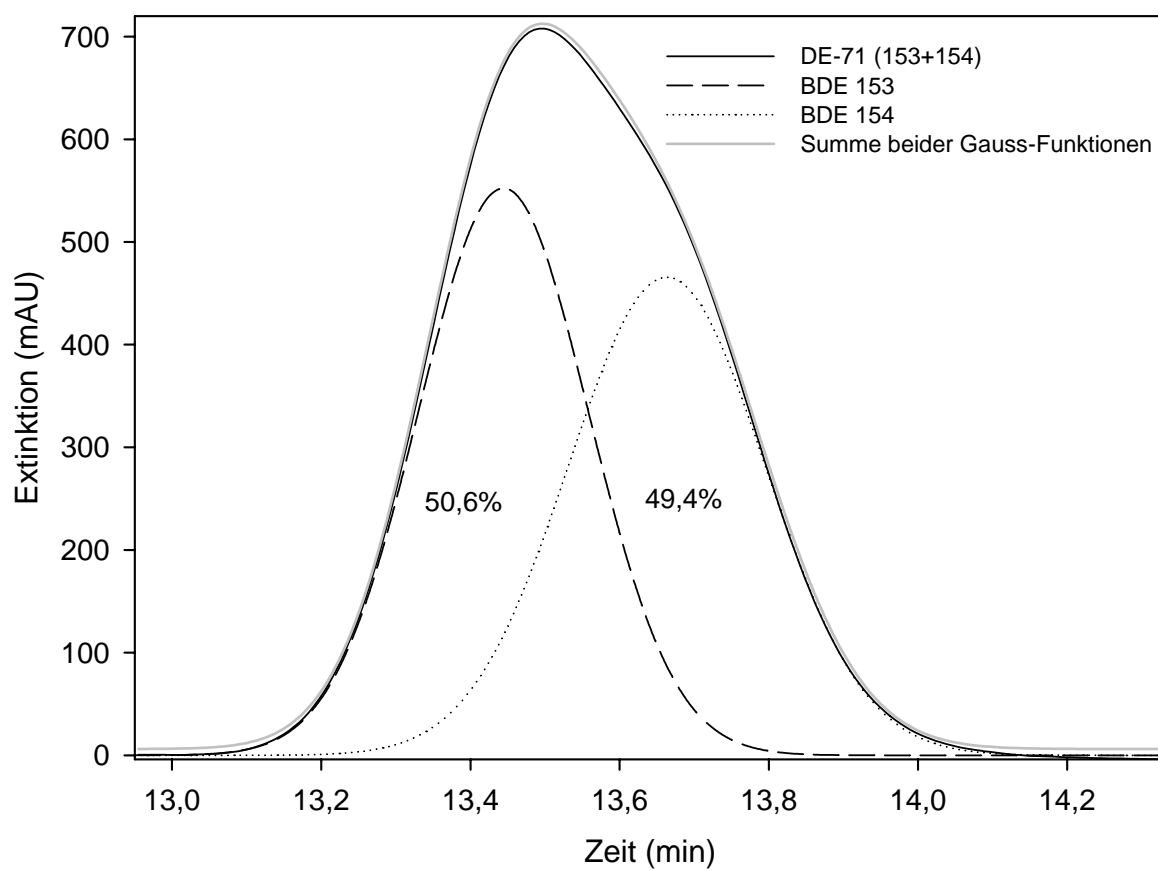
Anhang A

PBDE Nummern und Strukturen nach Ballschmiter und Zell (1980):

PBDE Nummer	Struktur	PBDE Nummer	Struktur	PBDE Nummer	Struktur	PBDE Nummer	Struktur
	Mono	BDE 52	2,2',5,5'-	BDE 106	2,3,3',4,5 -	BDE 160	2,3,3',4,5,6 -
BDE 1	2 -	BDE 53	2,2',5,6'-	BDE 107	2,3,3',4,5'-	BDE 161	2,3,3',4,5',6 -
BDE 2	3 -	BDE 54	2,2',6,6'-	BDE 108	2,3,3',4,6 -	BDE 162	2,3,3',4',5,5'-
BDE 3	4 -	BDE 55	2,3,3',4 -	BDE 109	2,3,3',4',5 -	BDE 163	2,3,3',4',5,6 -
	Di	BDE 56	2,3,3',4'-	BDE 110	2,3,3',4',6 -	BDE 164	2,3,3',4',5',6 -
BDE 4	2,2'-	BDE 57	2,3,3',5 -	BDE 111	2,3,3',5,5'-	BDE 165	2,3,3',5,5',6 -
BDE 5	2,3 -	BDE 58	2,3,3',5'-	BDE 112	2,3,3',5,6 -	BDE 166	2,3,4,4',5,6 -
BDE 6	2,3'-	BDE 59	2,3,3',6 -	BDE 113	2,3,3',5',6 -	BDE 167	2,3',4,4',5,5'-
BDE 7	2,4 -	BDE 60	2,3,4,4'-	BDE 114	2,3,4,4',5 -	BDE 168	2,3',4,4',5',6 -
BDE 8	2,4'-	BDE 61	2,3,4,5 -	BDE 115	2,3,4,4',6 -	BDE 169	3,3',4,4',5,5'-
BDE 9	2,5 -	BDE 62	2,3,4,6 -	BDE 116	2,3,4,5,6 -		Hepta
BDE 10	2,6 -	BDE 63	2,3,4',5 -	BDE 117	2,3,4',5,6 -	BDE 170	2,2',3,3',4,4',5 -
BDE 11	3,3'-	BDE 64	2,3,4',6 -	BDE 118	2,3',4,4',5 -	BDE 171	2,2',3,3',4,4',6 -
BDE 12	3,4 -	BDE 65	2,3,5,6 -	BDE 119	2,3',4,4',6 -	BDE 172	2,2',3,3',4,5,5'-
BDE 13	3,4'-	BDE 66	2,3',4,4'-	BDE 120	2,3',4,5,5'-	BDE 173	2,2',3,3',4,5,6 -
BDE 14	3,5	BDE 67	2,3',4,5 -	BDE 121	2,3',4,5',6 -	BDE 174	2,2',3,3',4,5,6'-
BDE 15	4,4'-	BDE 68	2,3',4,5'-	BDE 122	2,3,3',4',5'-	BDE 175	2,2',3,3',4,5',6 -
	Tri	BDE 69	2,3',4,6 -	BDE 123	2,3',4,4',5'-	BDE 176	2,2',3,3',4,6,6'-
BDE 16	2,2',3 -	BDE 70	2,3',4',5 -	BDE 124	2,3',4',5,5'-	BDE 177	2,2',3,3',4,5',6'-
BDE 17	2,2',4 -	BDE 71	2,3',4',6 -	BDE 125	2,3',4',5',6 -	BDE 178	2,2',3,3',5,5',6 -
BDE 18	2,2',5 -	BDE 72	2,3',5,5'-	BDE 126	3,3',4,4',5 -	BDE 179	2,2',3,3',5,6,6'-
BDE 19	2,2',6 -	BDE 73	2,3',5',6 -	BDE 127	3,3',4,5,5'-	BDE 180	2,2',3,4,4',5,5'-
BDE 20	2,3,3'-	BDE 74	2,4,4',5 -		Hexa	BDE 181	2,2',3,4,4',5,6 -
BDE 21	2,3,4 -	BDE 75	2,4,4',6 -	BDE 128	2,2',3,3',4,4'-	BDE 182	2,2',3,4,4',5,6'-
BDE 22	2,3,4'-	BDE 76	2,3',4',5'-	BDE 129	2,2',3,3',4,5 -	BDE 183	2,2',3,4,4',5',6 -
BDE 23	2,3,5 -	BDE 77	3,3',4,4'-	BDE 130	2,2',3,3',4,5'-	BDE 184	2,2',3,4,4',6,6'-
BDE 24	2,3,6 -	BDE 78	3,3',4,5 -	BDE 131	2,2',3,3',4,6 -	BDE 185	2,2',3,4,5,5',6 -
BDE 25	2,3',4 -	BDE 79	3,3',4,5'-	BDE 132	2,2',3,3',4,6'-	BDE 186	2,2',3,4,5,6,6'-
BDE 26	2,3',5 -	BDE 80	3,3',5,5'-	BDE 133	2,2',3,3',5,5'-	BDE 187	2,2',3,4',5,5',6 -
BDE 27	2,3',6 -	BDE 81	3,4,4',5 -	BDE 134	2,2',3,3',5,6 -	BDE 188	2,2',3,4',5,6,6'-
BDE 28	2,4,4'-		Penta	BDE 135	2,2',3,3',5,6'-	BDE 189	2,3,3',4,4',5,5'-
BDE 29	2,4,5 -	BDE 82	2,2',3,3',4 -	BDE 136	2,2',3,3',6,6'-	BDE 190	2,3,3',4,4',5,6 -
BDE 30	2,4,6 -	BDE 83	2,2',3,3',5 -	BDE 137	2,2',3,4,4',5 -	BDE 191	2,3,3',4,4',5',6 -
BDE 31	2,4',5 -	BDE 84	2,2',3,3',6 -	BDE 138	2,2',3,4,4',5'-	BDE 192	2,3,3',4,5,5',6 -
BDE 32	2,4',6 -	BDE 85	2,2',3,4,4'-	BDE 139	2,2',3,4,4',6 -	BDE 193	2,3,3',4',5,5',6 -
BDE 33	2,3',4'-	BDE 86	2,2',3,4,5 -	BDE 140	2,2',3,4,4',6'-		Octa
BDE 34	2,3',5'-	BDE 87	2,2',3,4,5'-	BDE 141	2,2',3,4,5,5'-	BDE 194	2,2',3,3',4,4',5,5'-
BDE 35	3,3',4 -	BDE 88	2,2',3,4,6 -	BDE 142	2,2',3,4,5,6 -	BDE 195	2,2',3,3',4,4',5,6 -
BDE 36	3,3',5 -	BDE 89	2,2',3,4,6'-	BDE 143	2,2',3,4,5,6'-	BDE 196	2,2',3,3',4,4',5,6'-
BDE 37	3,4,4'-	BDE 90	2,2',3,4',5 -	BDE 144	2,2',3,4,5',6 -	BDE 197	2,2',3,3',4,4',6,6'-
BDE 38	3,4,5 -	BDE 91	2,2',3,4',6 -	BDE 145	2,2',3,4,6,6'-	BDE 198	2,2',3,3',4,5,5',6 -
BDE 39	3,4',5 -	BDE 92	2,2',3,5,5'-	BDE 146	2,2',3,4',5,5'-	BDE 199	2,2',3,3',4,5,5',6'-
	Tetra	BDE 93	2,2',3,5,6 -	BDE 147	2,2',3,4',5,6 -	BDE 200	2,2',3,3',4,5,6,6'-
BDE 40	2,2',3,3'-	BDE 94	2,2',3,5,6'-	BDE 148	2,2',3,4',5,6'-	BDE 201	2,2',3,3',4,5',6,6'-
BDE 41	2,2',3,4 -	BDE 95	2,2',3,5',6 -	BDE 149	2,2',3,4',5',6 -	BDE 202	2,2',3,3',5,5',6,6'-
BDE 42	2,2',3,4'-	BDE 96	2,2',3,6,6'-	BDE 150	2,2',3,4',6,6'-	BDE 203	2,2',3,4,4',5,5',6 -
BDE 43	2,2',3,5 -	BDE 97	2,2',3,4',5'-	BDE 151	2,2',3,5,5',6 -	BDE 204	2,2',3,4,4',5,6,6'-
BDE 44	2,2',3,5'-	BDE 98	2,2',3,4',6'-	BDE 152	2,2',3,5,6,6'-	BDE 205	2,3,3',4,4',5,5',6 -
BDE 45	2,2',3,6 -	BDE 99	2,2',4,4',5 -	BDE 153	2,2',4,4',5,5'-		Nona
BDE 46	2,2',3,6'-	BDE 100	2,2',4,4',6 -	BDE 154	2,2',4,4',5,6'-	BDE 206	2,2',3,3',4,4',5,5',6 -
BDE 47	2,2',4,4'-	BDE 101	2,2',4,5,5'-	BDE 155	2,2',4,4',6,6'-	BDE 207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-
BDE 48	2,2',4,5 -	BDE 102	2,2',4,5,6'-	BDE 156	2,3,3',4,4',5 -	BDE 208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-
BDE 49	2,2',4,5'-	BDE 103	2,2',4,5',6 -	BDE 157	2,3,3',4,4',5'-		Deca
BDE 50	2,2',4,6 -	BDE 104	2,2',4,6,6'-	BDE 158	2,3,3',4,4',6 -	BDE 209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-
BDE 51	2,2',4,6'-	BDE 105	2,3,3',4,4'-	BDE 159	2,3,3',4,5,5'-		

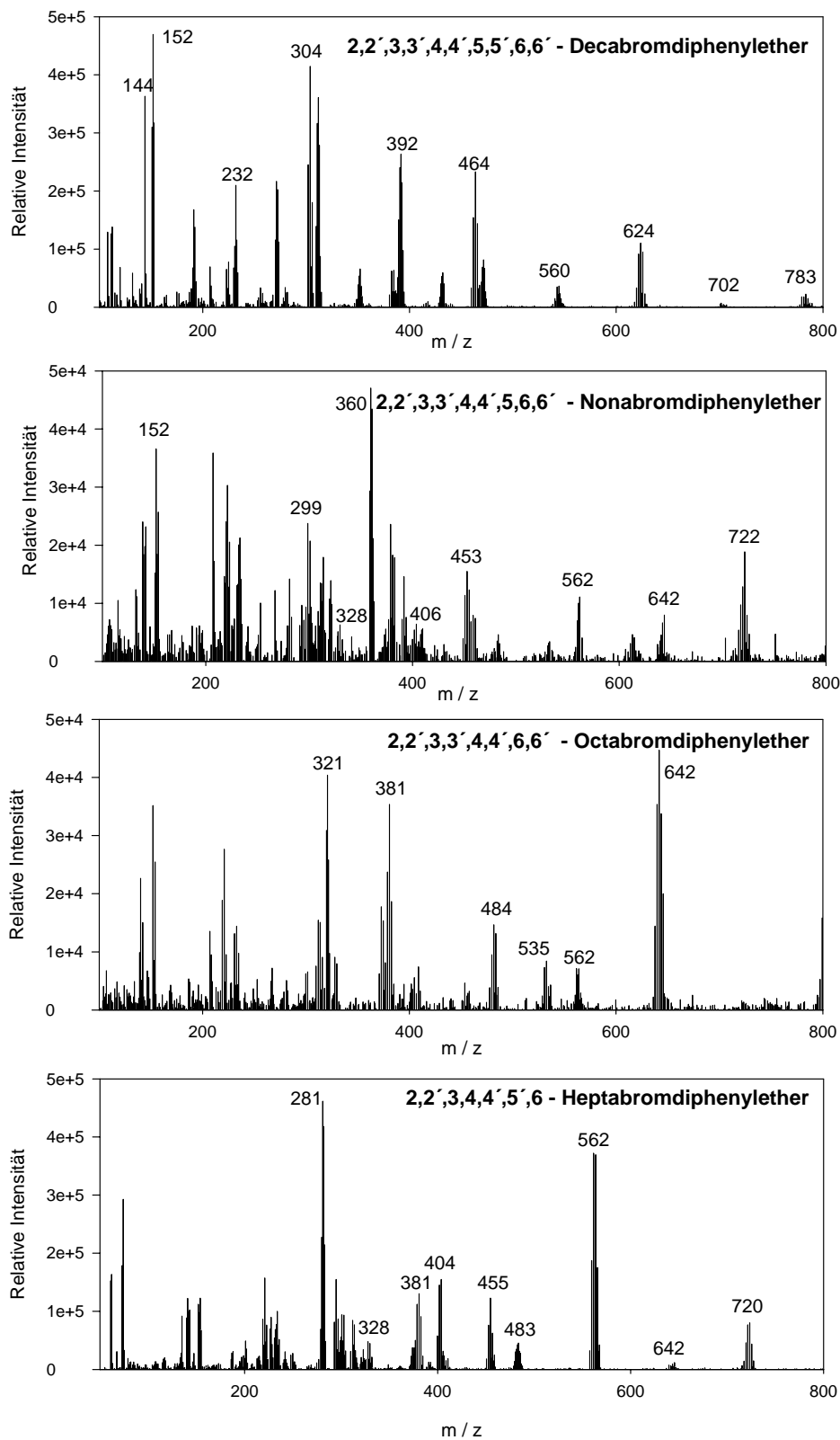
Anhang B

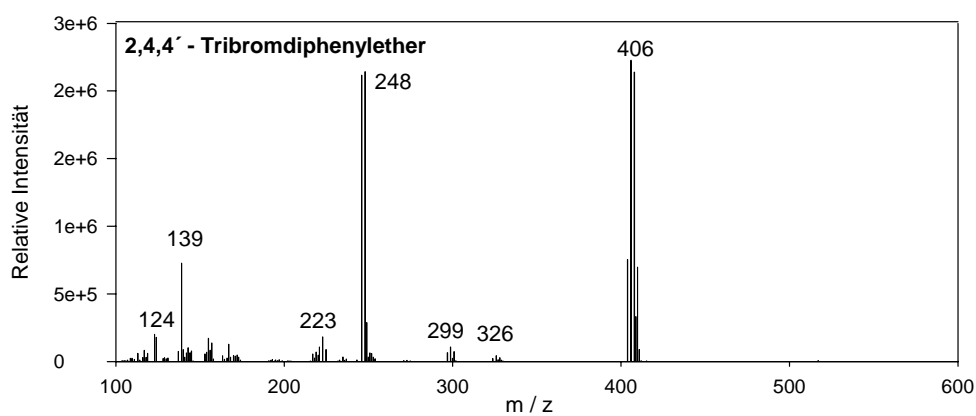
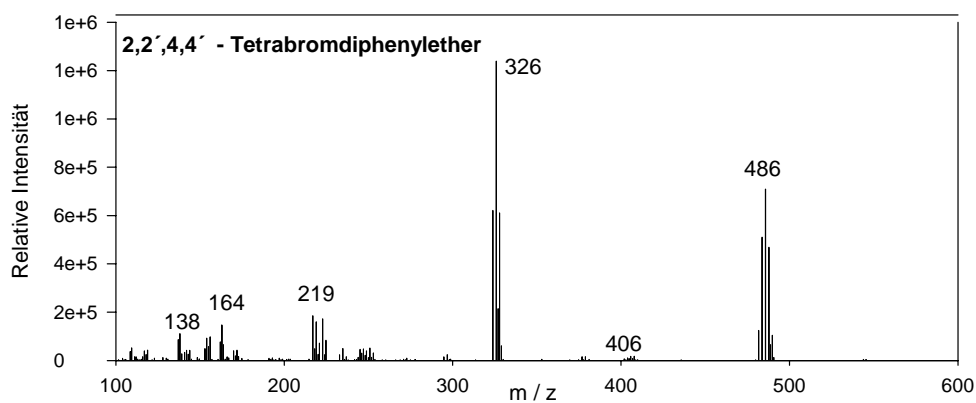
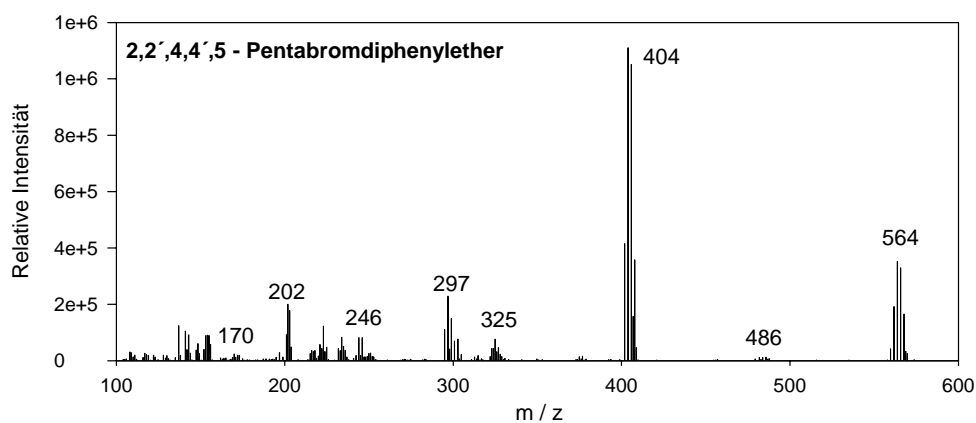
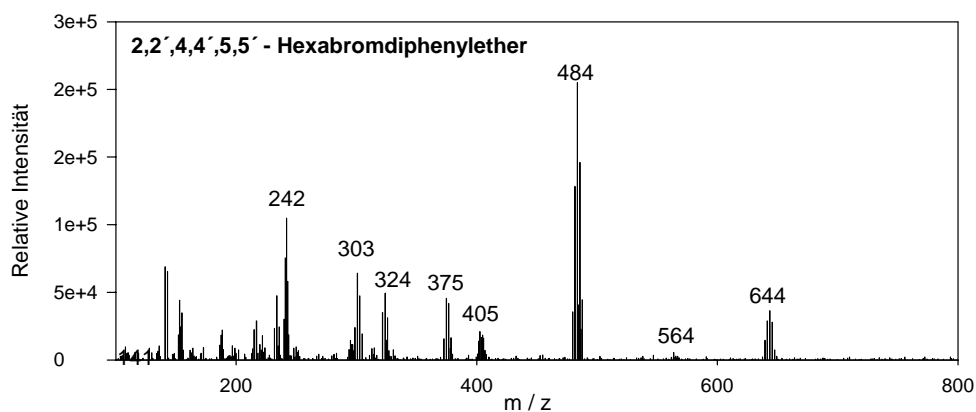
Flächenanteile der beiden HexaBDEs: BDE 153 und BDE 154 aus der kommerziellen Mischung DE-71™ nach der Anpassung mit Gauss-Funktionen.

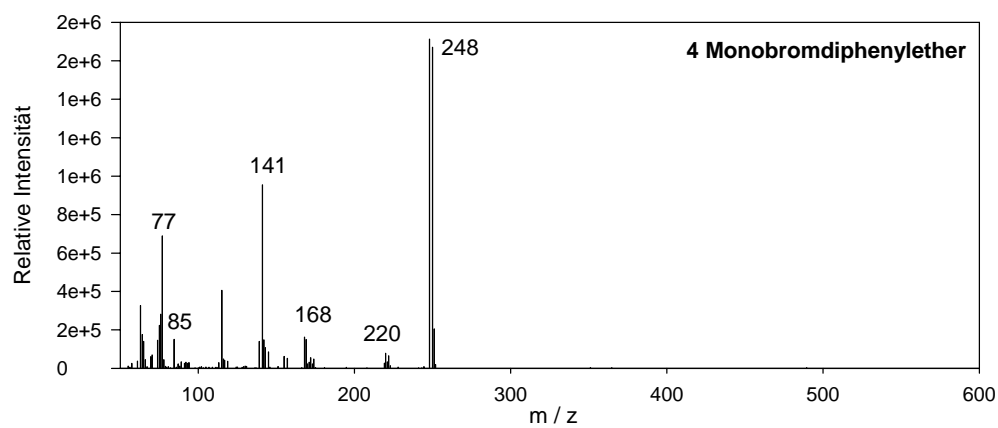
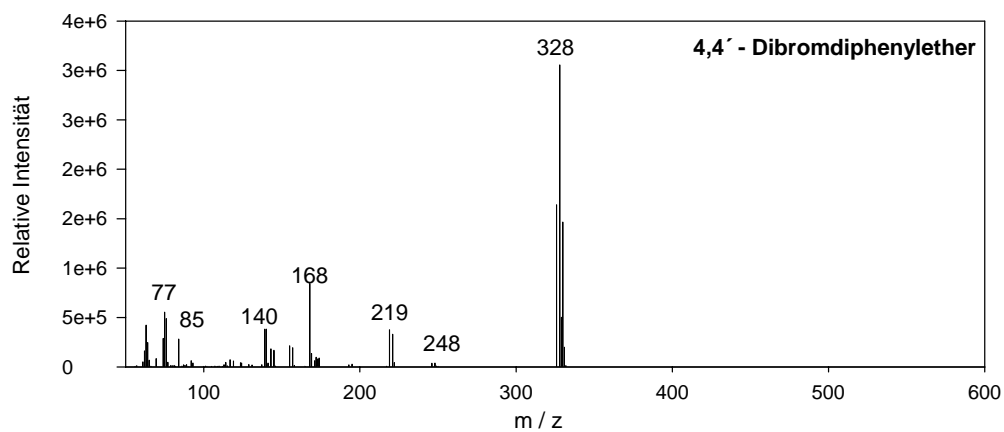


Anhang C

Die Gesamtionenstrom-Massenspektren von PBDEs bei $m/z > 100$ und einer Elektronenenergie von 70 eV.

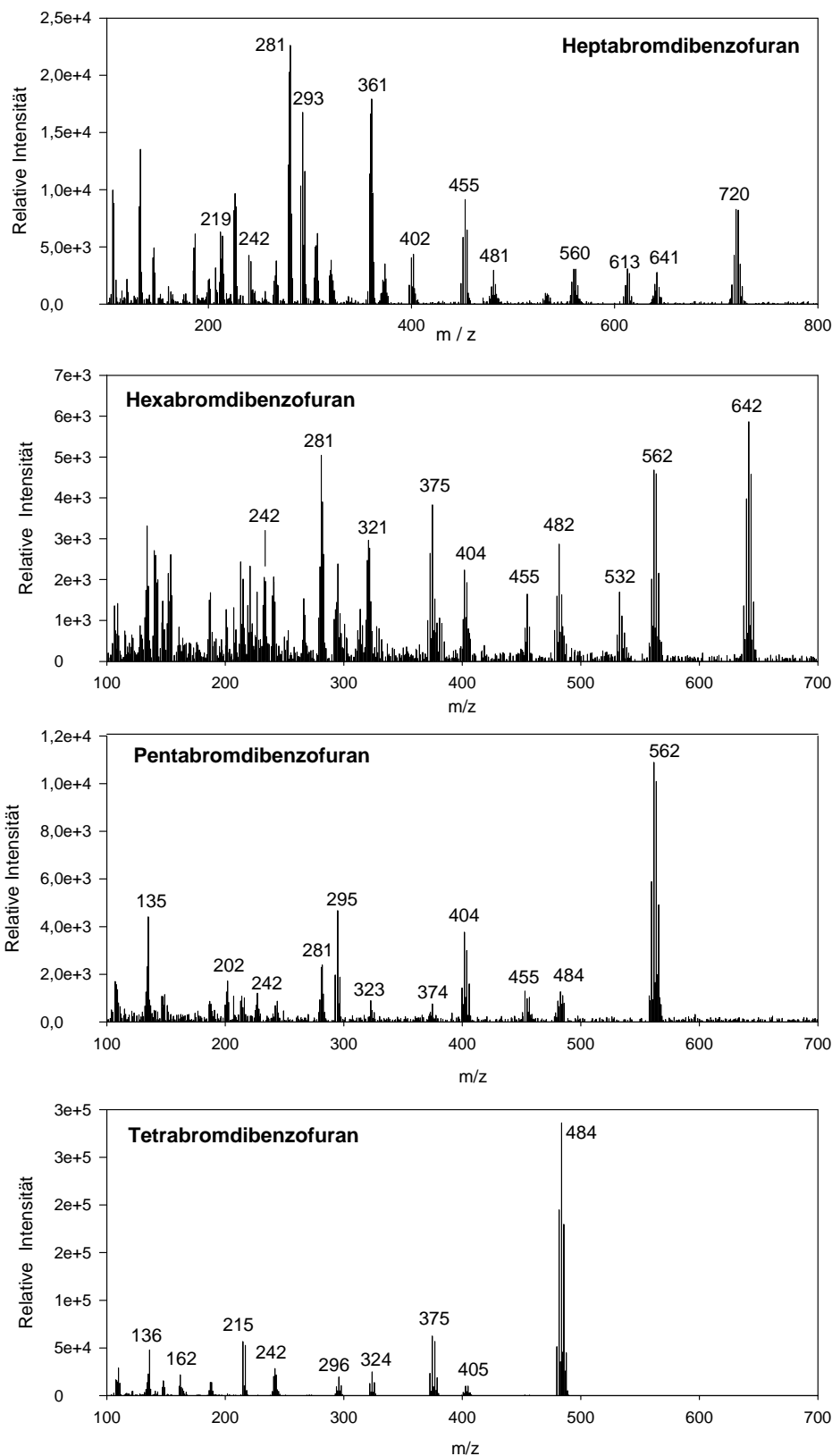


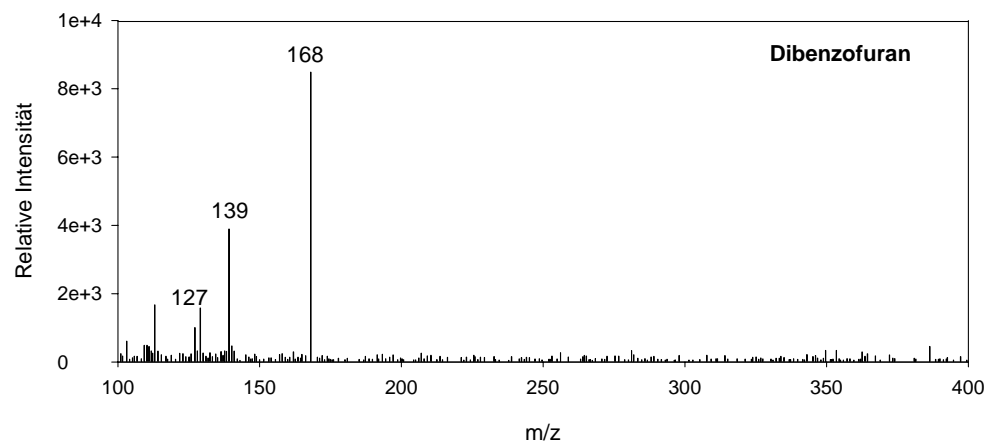
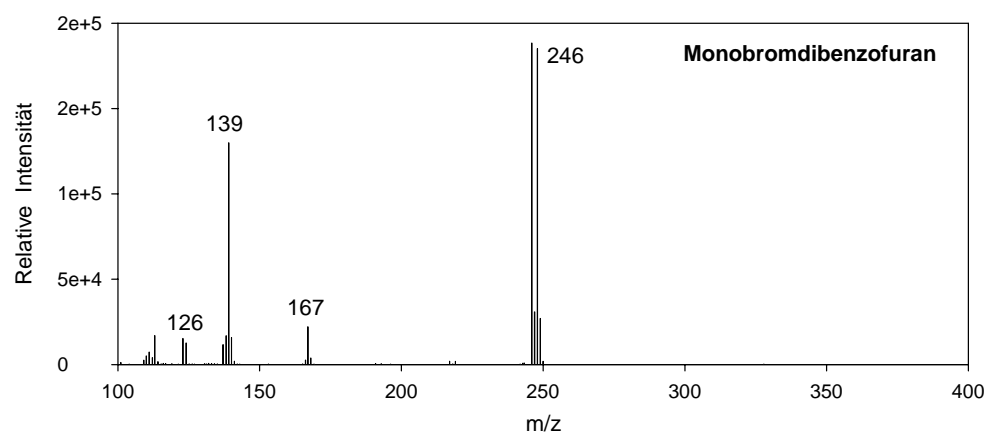
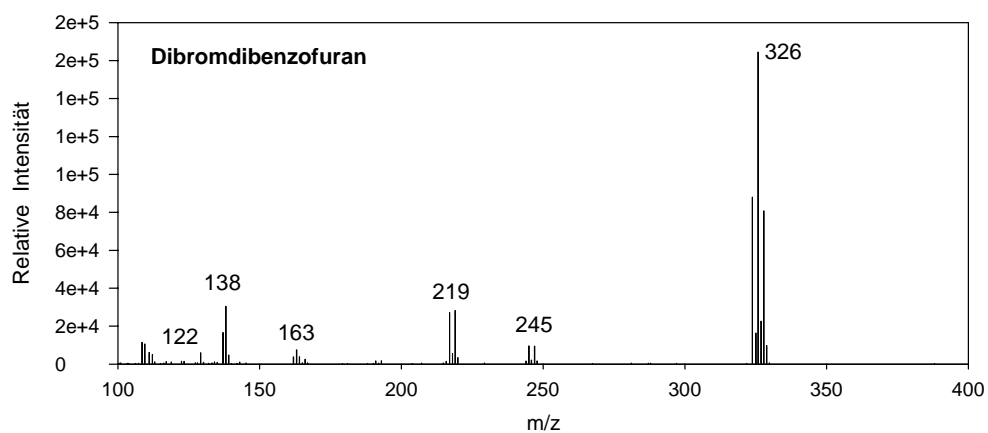
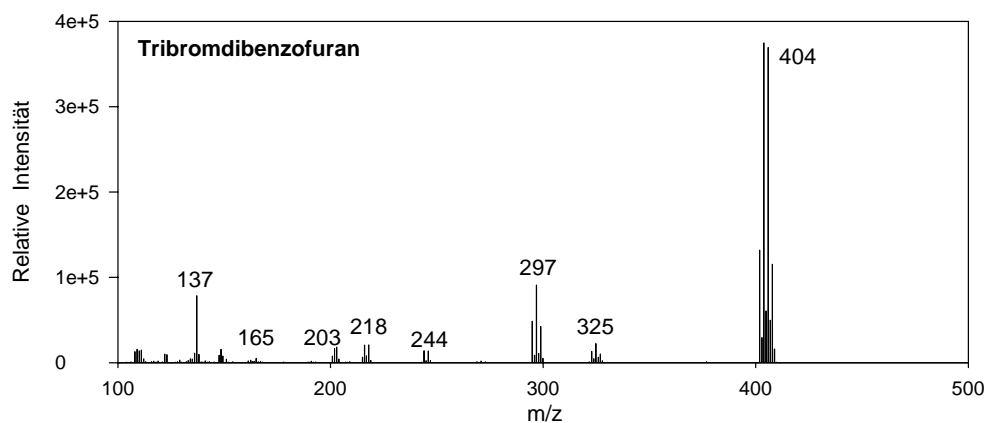




Anhang D

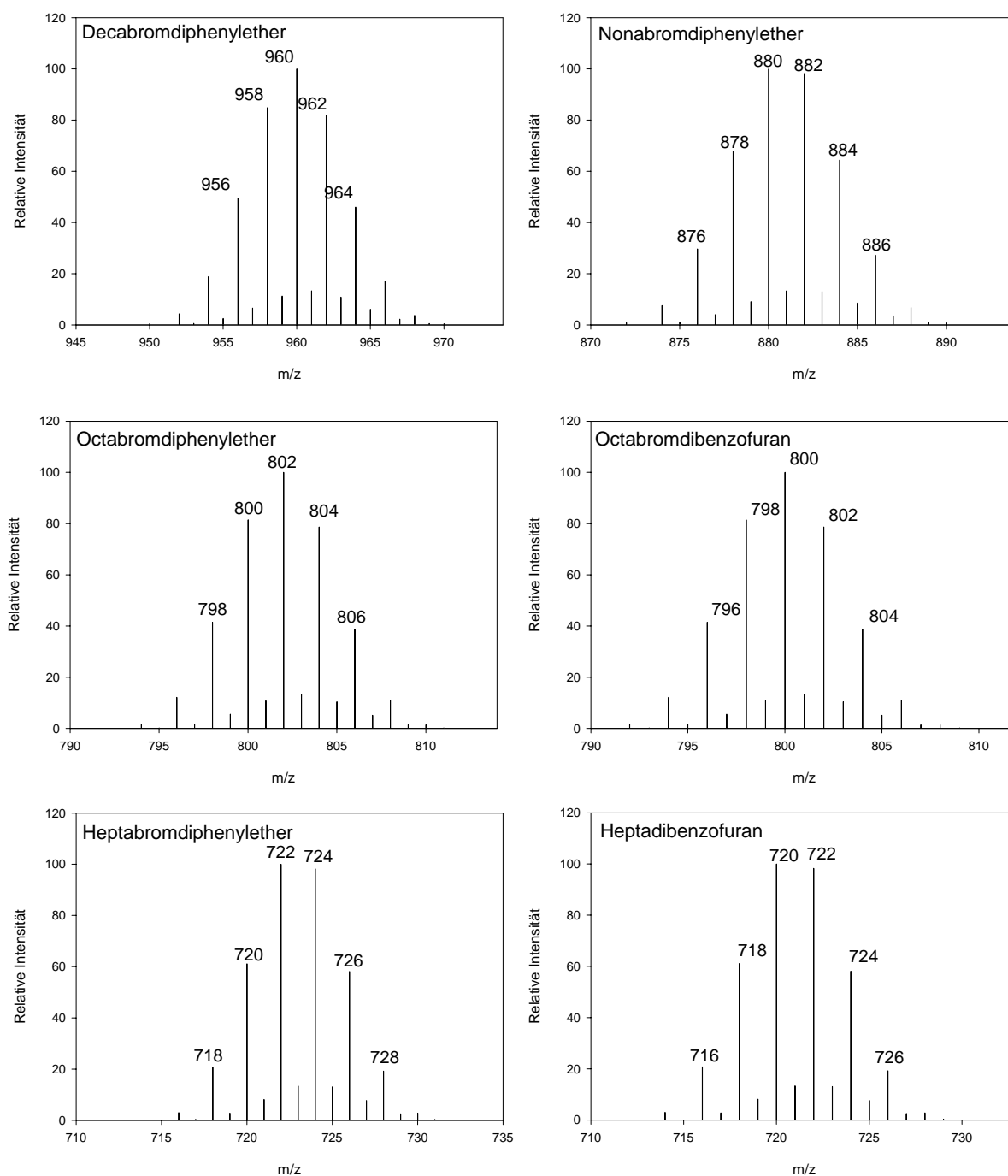
Die Gesamtionenstrom-Massenspektren von PBDFs bei $m/z > 100$ und einer Elektronenenergie von 70 eV.

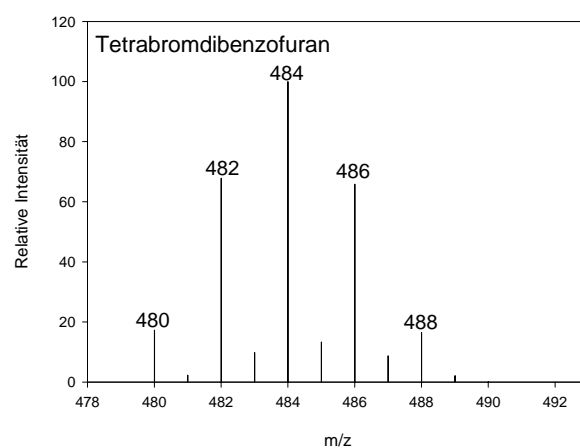
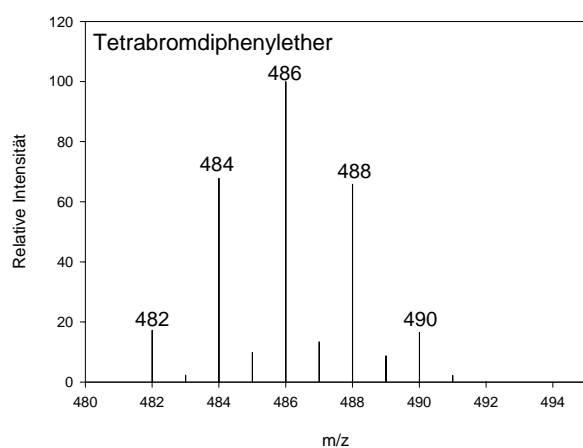
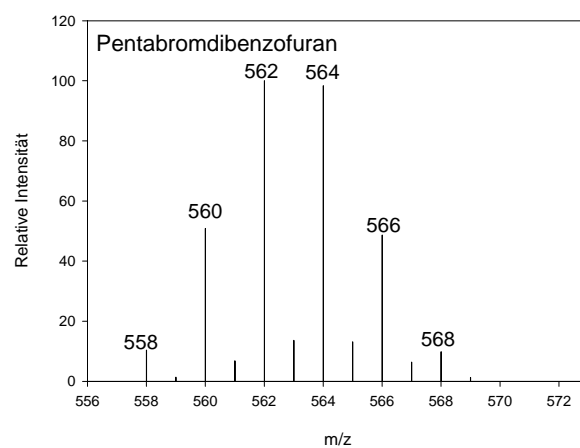
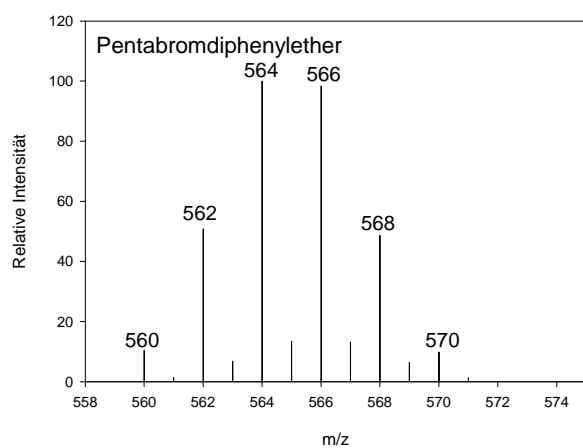
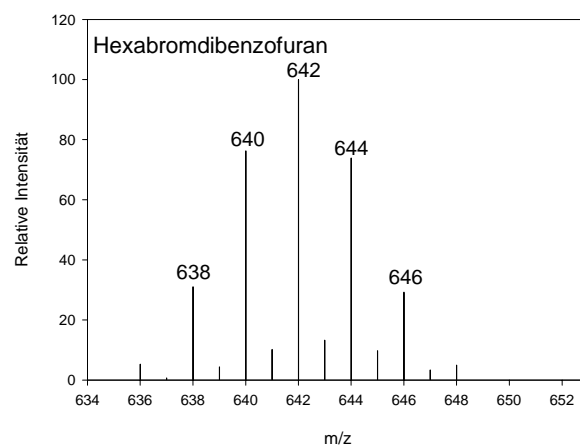
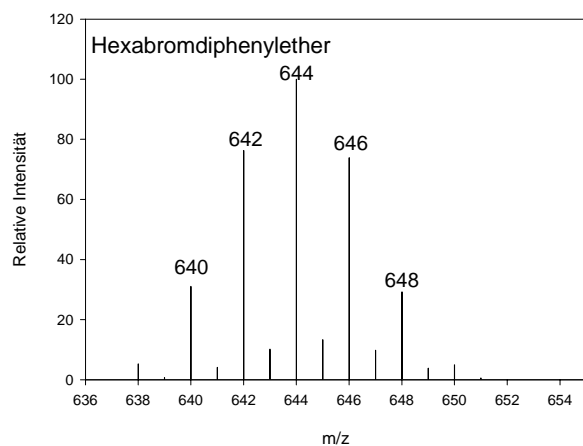


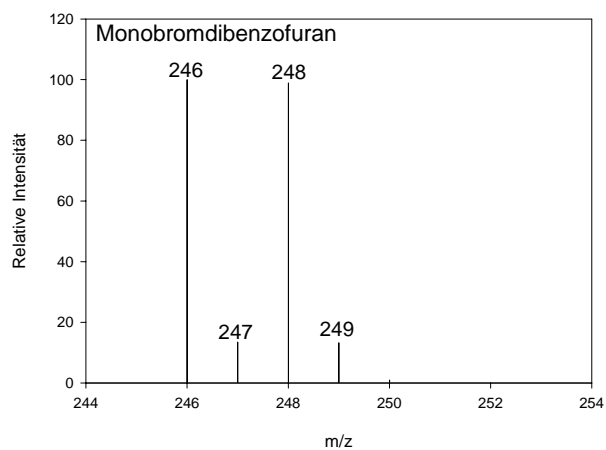
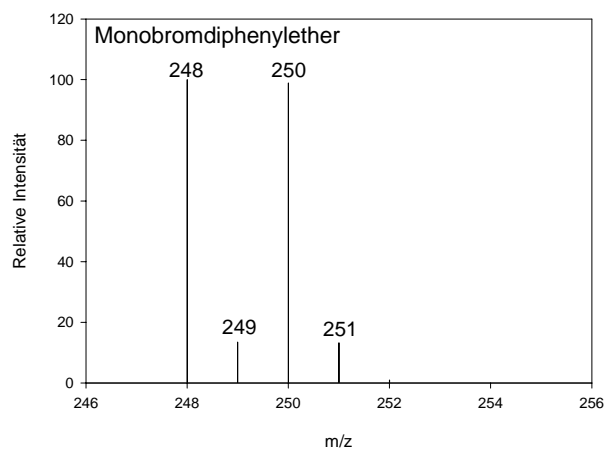
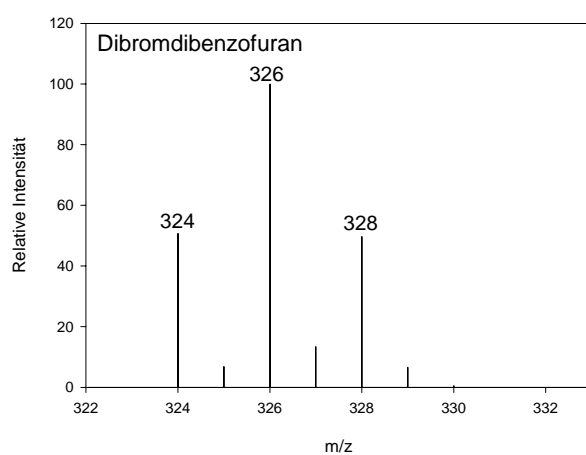
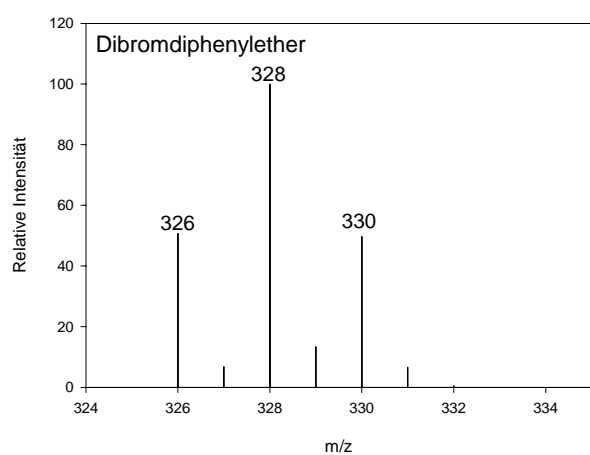
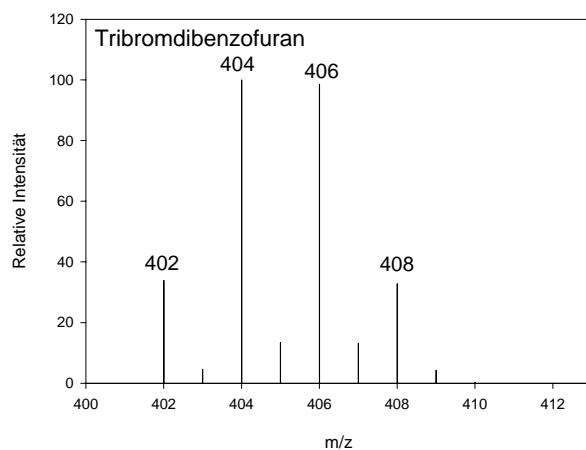
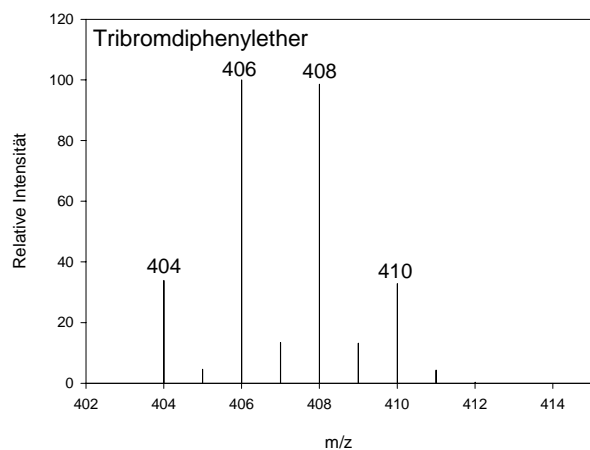


Anhang E

Die Isotopenmuster der Molpeaks von PBDEs und PBDFs, ermittelt mit dem Programm ISOFORM.



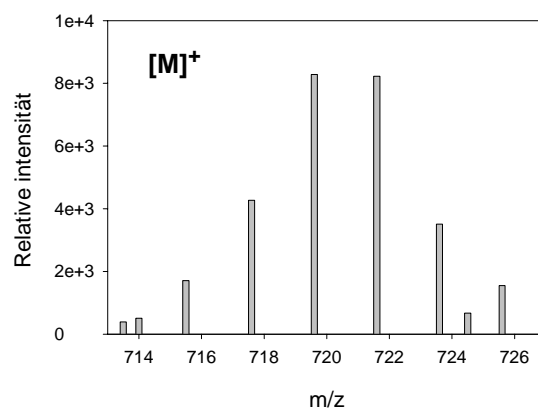
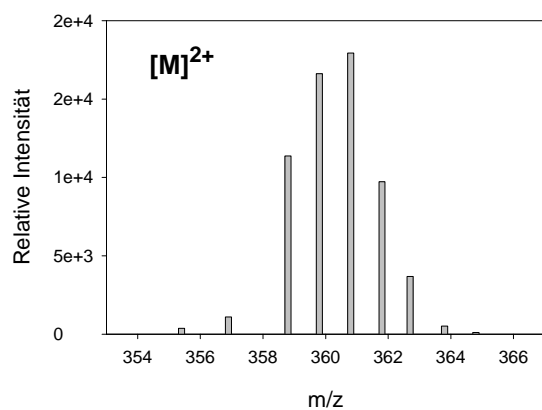




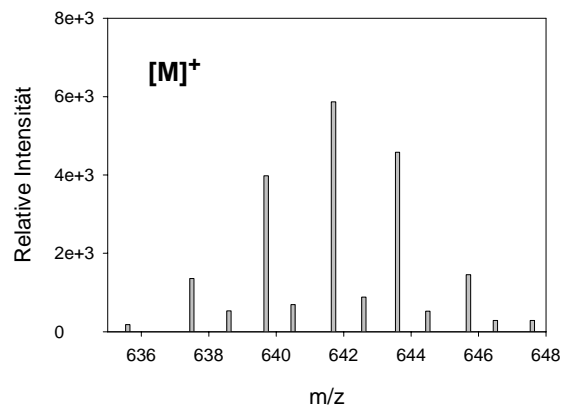
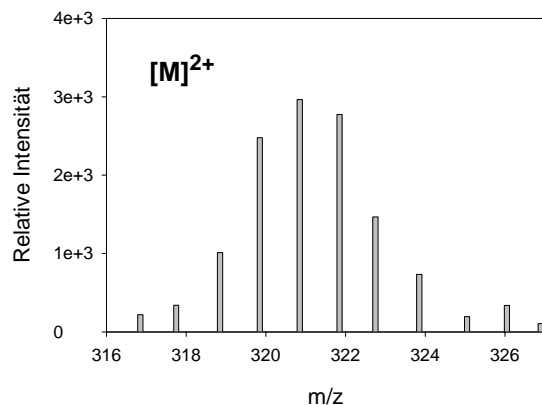
Anhang F

Die Verteilungsmuster des Doppel-Ionisierungspeaks (M^{2+}) und der Molpeaks (M^+) für die Hepta- bis Monobromdibenzofurane.

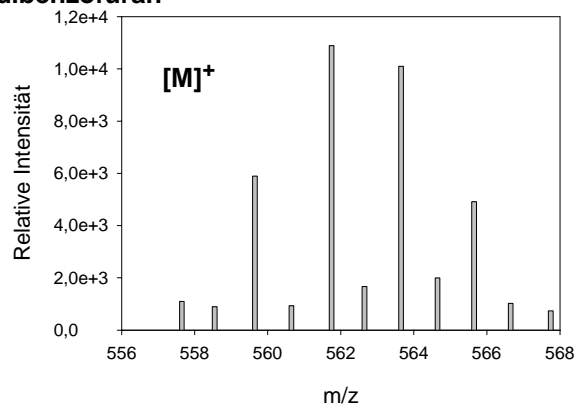
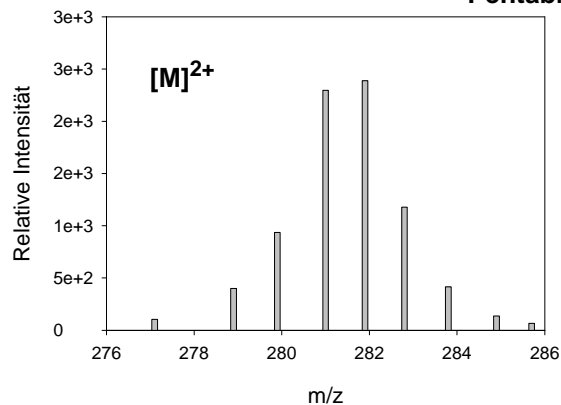
Heptabromdibenzofuran

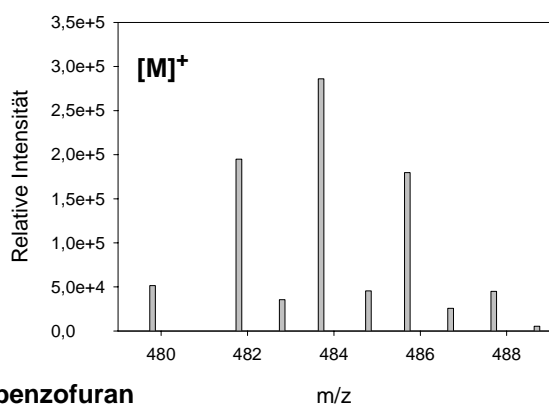
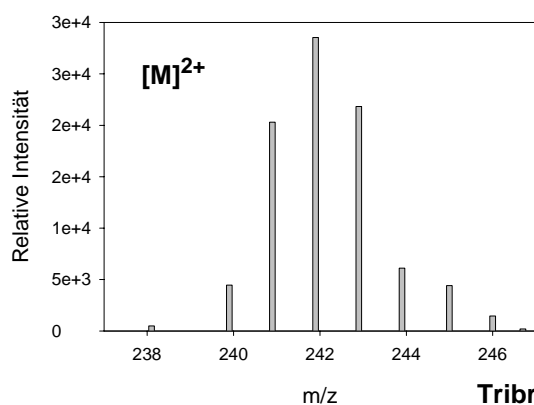
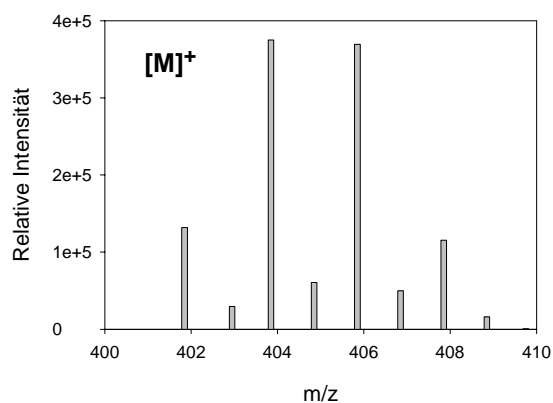
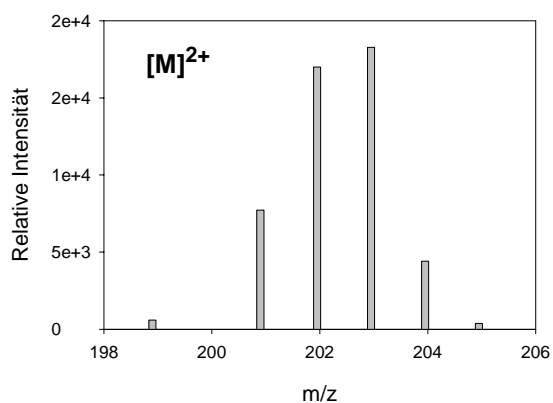
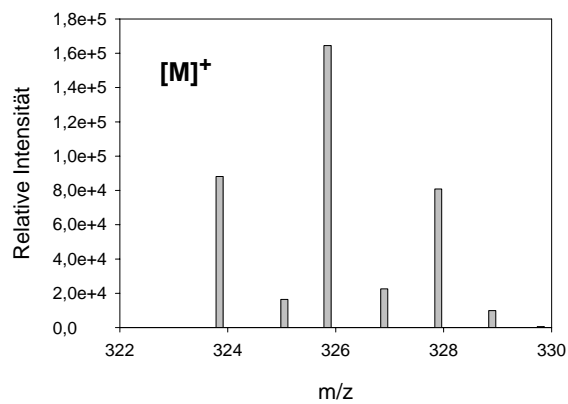
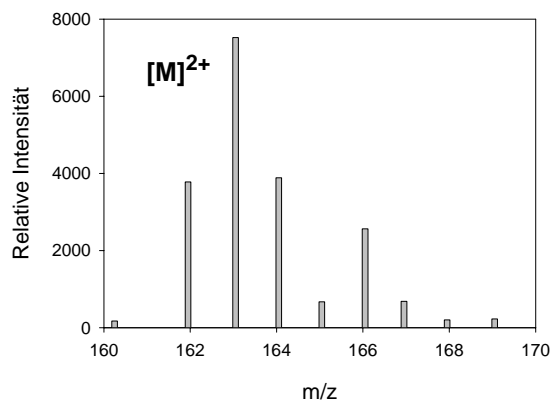
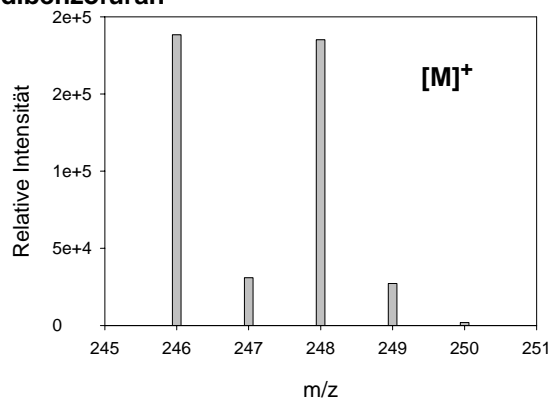
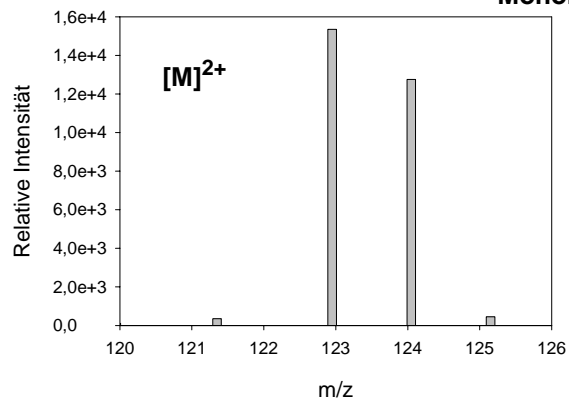


Hexabromdibenzofuran



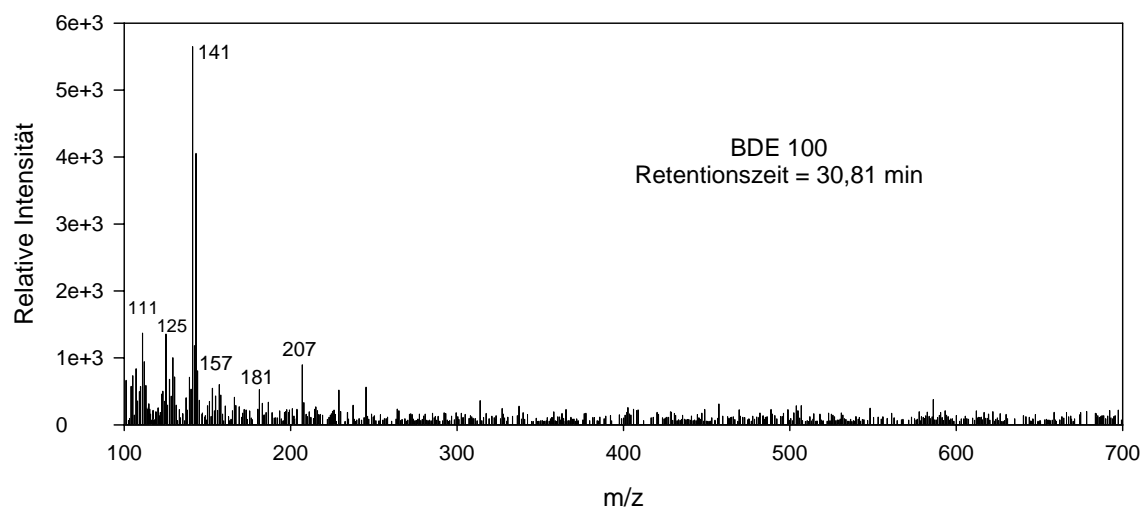
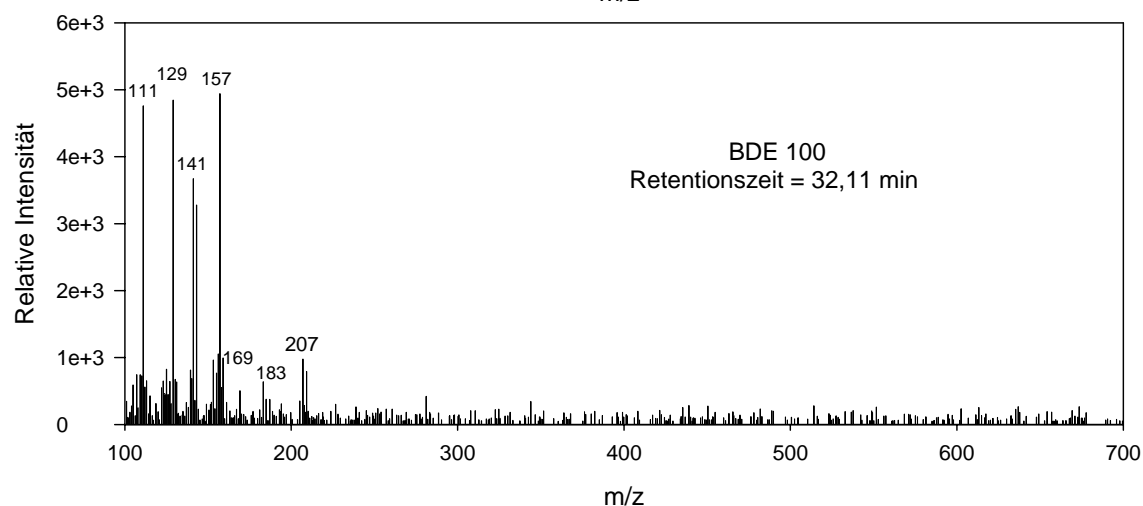
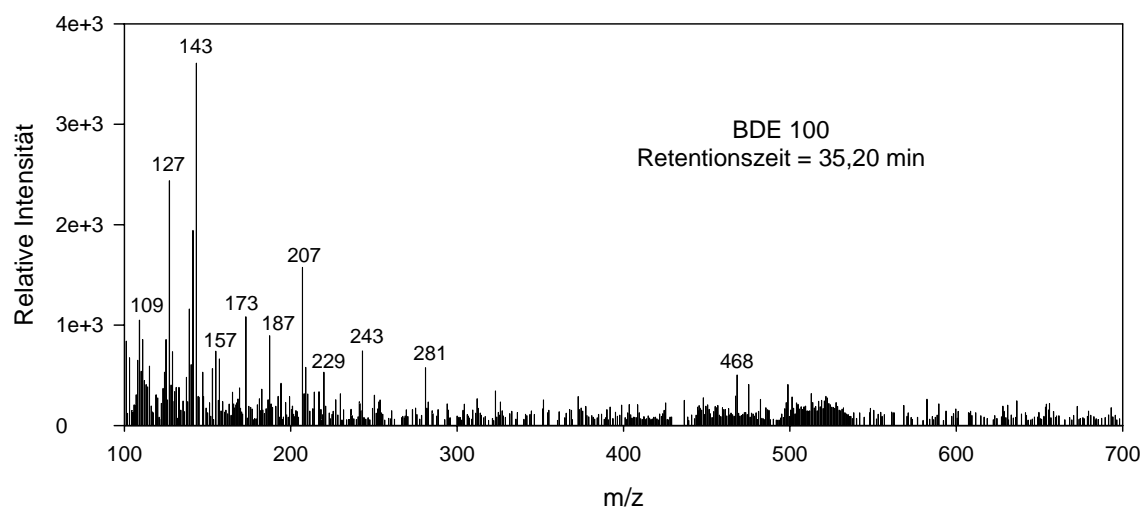
Pentabromdibenzofuran



Tetrabromdibenzofuran**Tribromdibenzofuran****Dibromdibenzofuran****Monobromdibenzofuran**

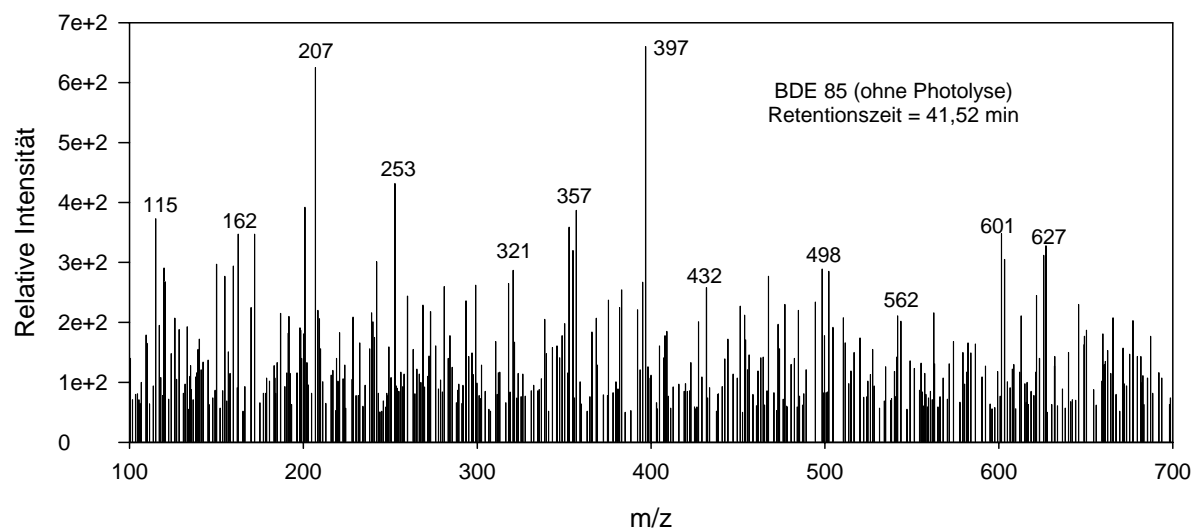
Anhang G

Die Gesamtionenstrom-Massenspektren von einigen unbekannten Peaks aus den Chromatogrammen von BDE 100 (Abb. 16, Seite 48) bei $m/z > 100$ und einer Elektronenenergie von 70 eV.



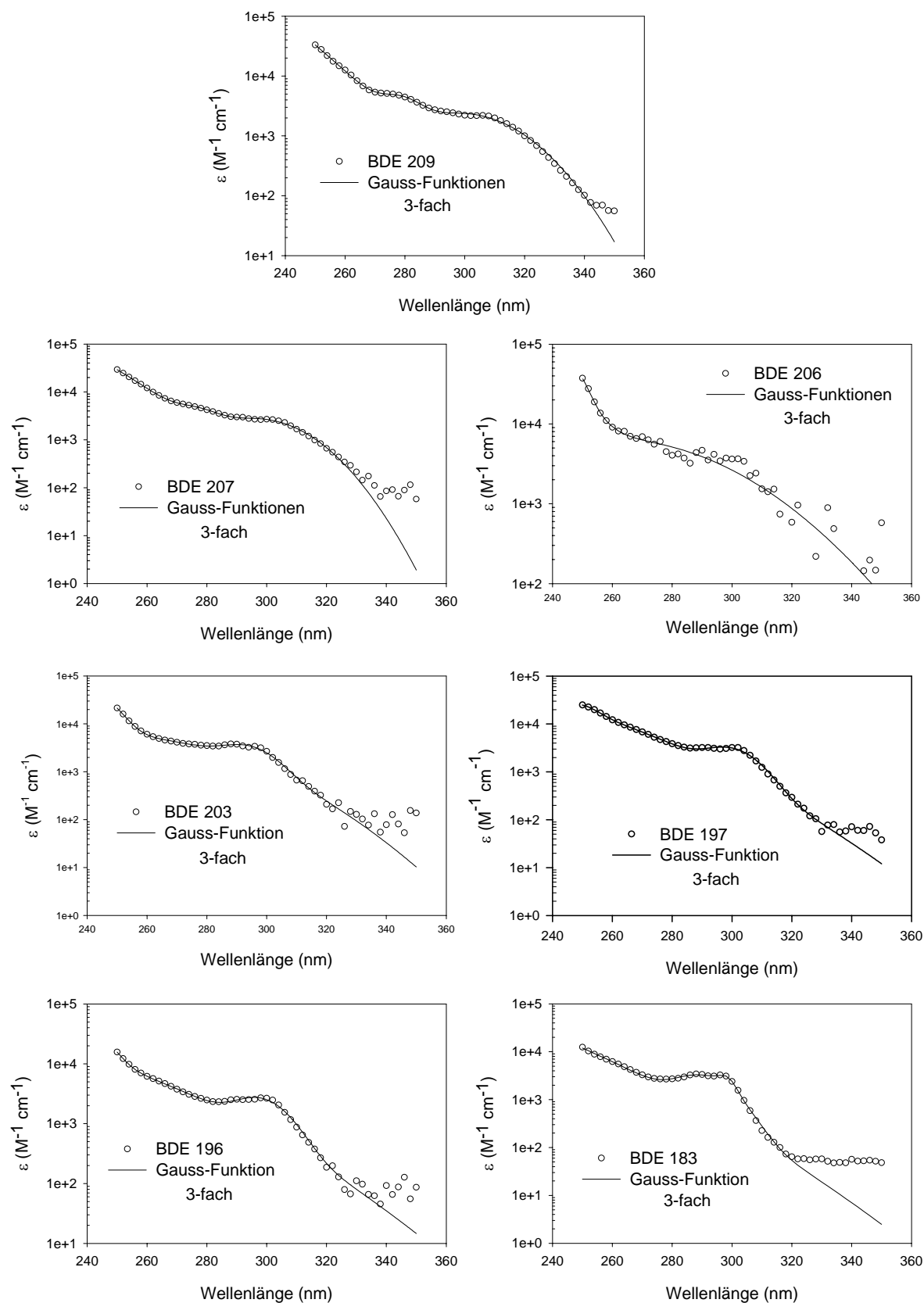
Anhang H

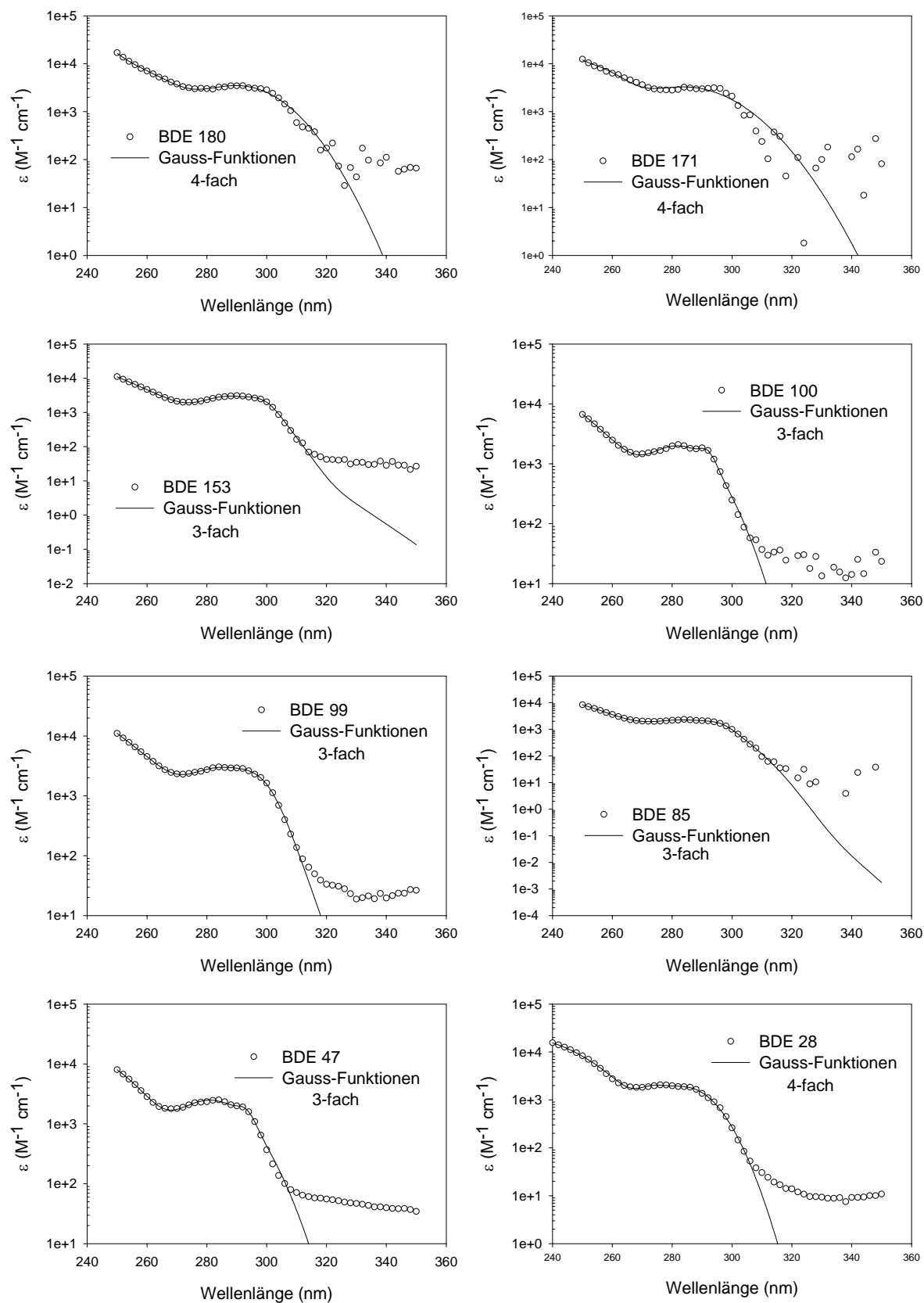
Das Gesamtionenstrom-Massenspektrum des Peaks bei 41,5 min aus den Chromatogrammen von BDE 85 (Abb. 16, Seite 48) bei $m/z > 100$ und einer Elektronenenergie von 70 eV.

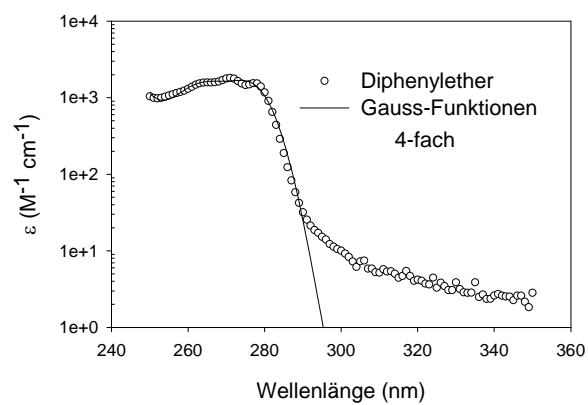
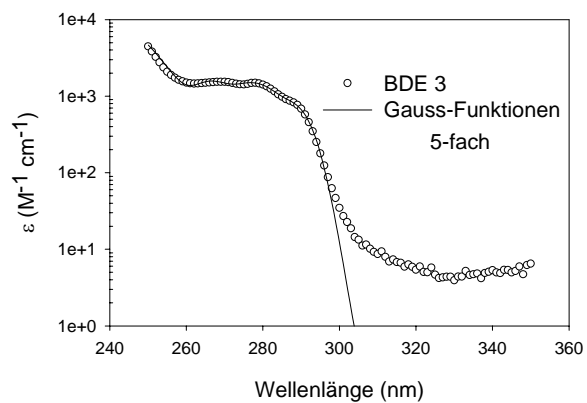
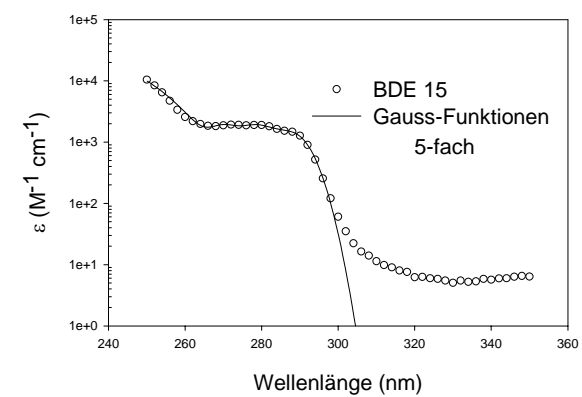


Anhang I

UV-Spektren der verwendeten PBDEs mit angepassten Gauss-Funktionen.

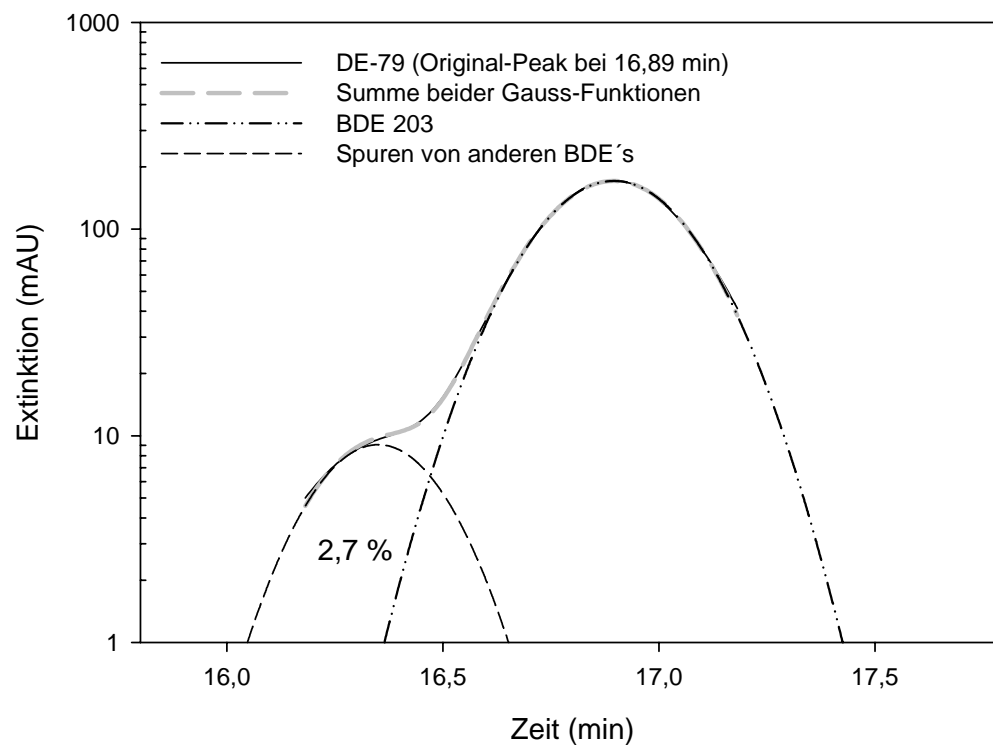




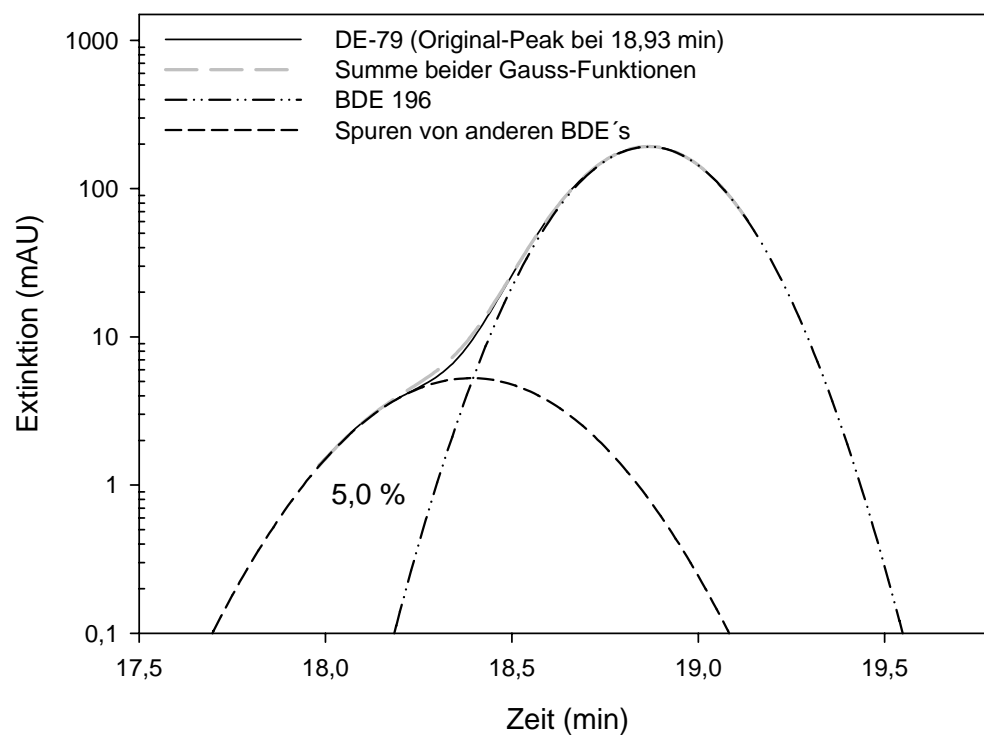


Anhang J

Flächenanteile von Spuren anderer PBDEs in dem OctaBDE 203 Peak nach der Photolyse der kommerziellen Mischung DE-79™ und nach der Anpassung mit Gauss-Funktionen:

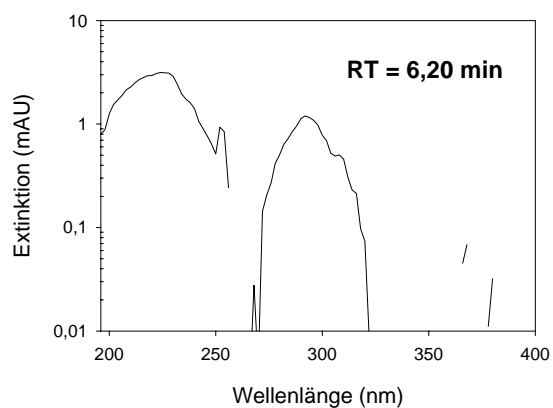
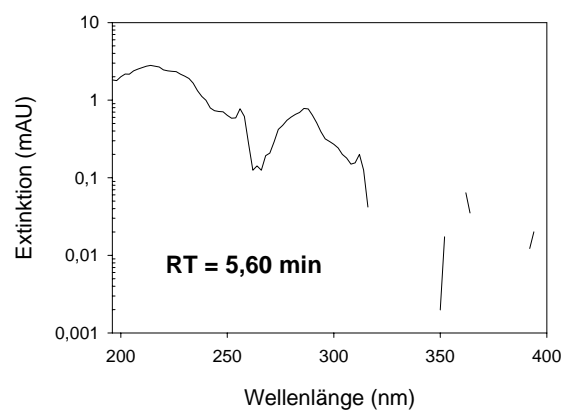
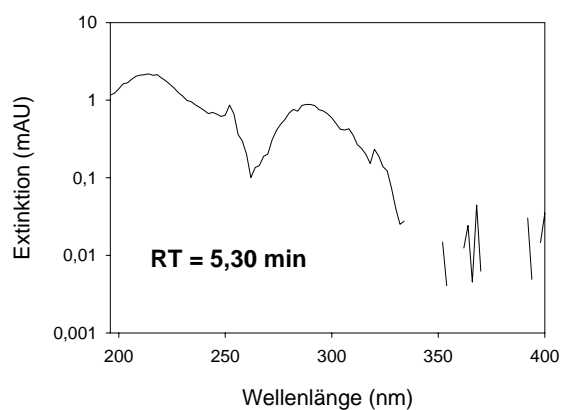
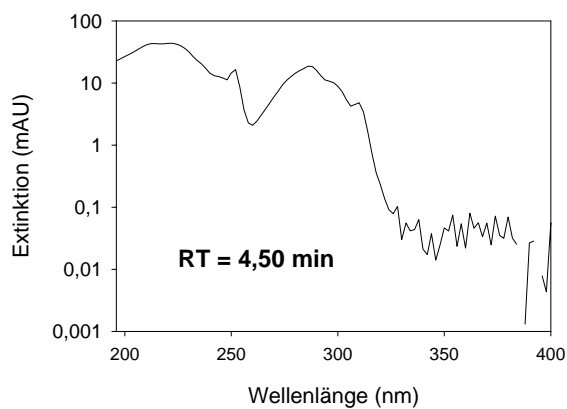
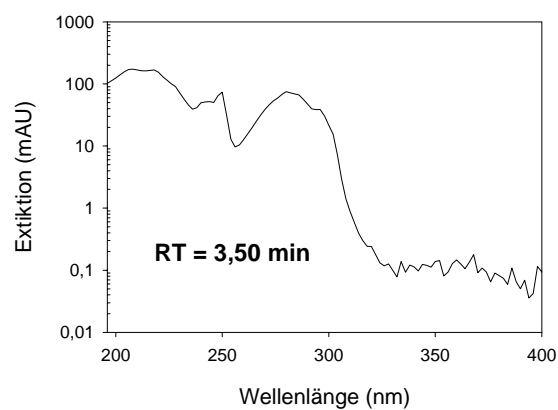


Flächenanteile von Spuren anderer PBDEs in dem OctaBDE 196 nach der Photolyse der kommerziellen Mischung DE-79™ und nach der Anpassung mit Gauss-Funktionen



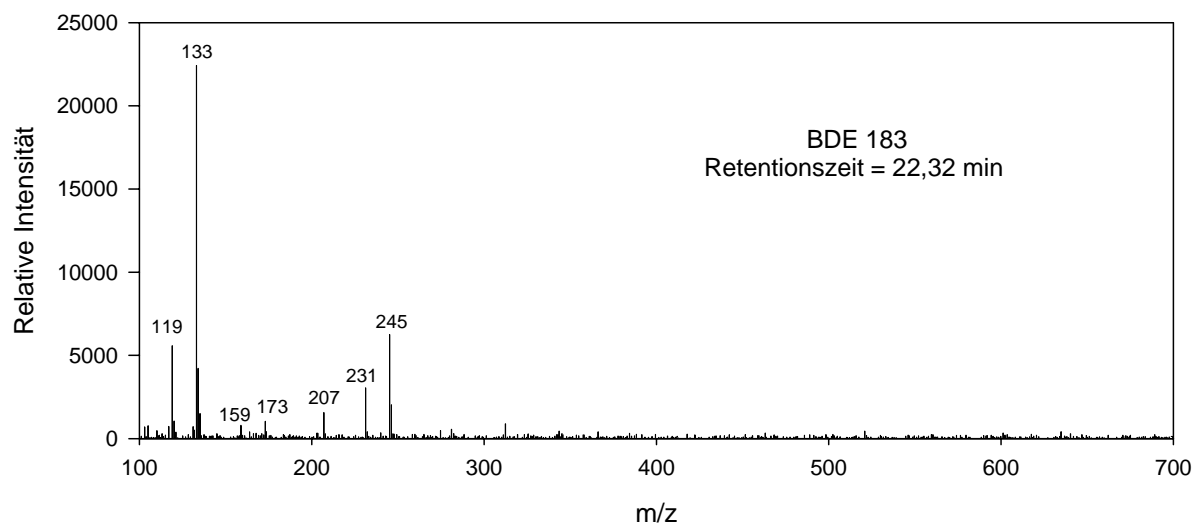
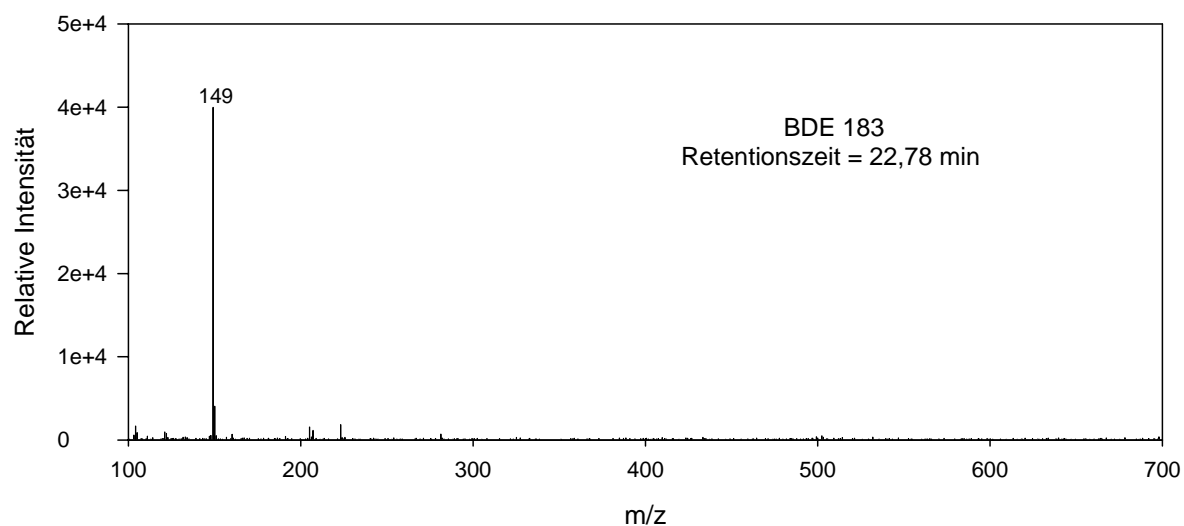
Anhang K

UV-Spektren von PBDf's aus der Photolyse der kommerziellen Mischung DE-79 (677 mg/L) nach 48 Stunden Bestrahlung mit einer XOP-Lampe und einem Filter aus Duranglas mit 1,5 mm Wandstärke:



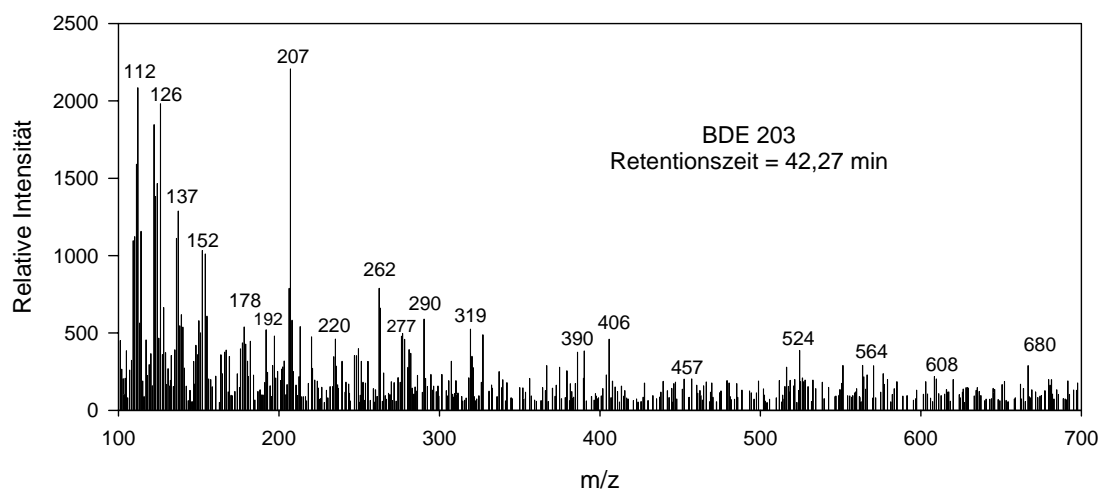
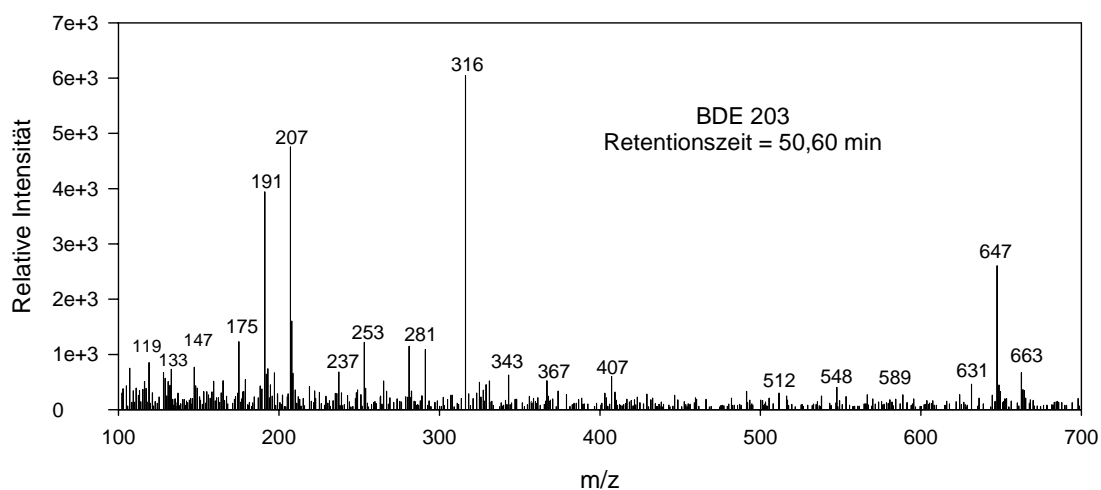
Anhang L

Die Gesamtionenstrom-Massenspektren von zwei mit „V“ gekennzeichneten Peaks aus den Chromatogrammen von HeptaBDE 183 (Abb. 33, Seite 75) bei $m/z > 100$ und einer Elektronenenergie von 70 eV.



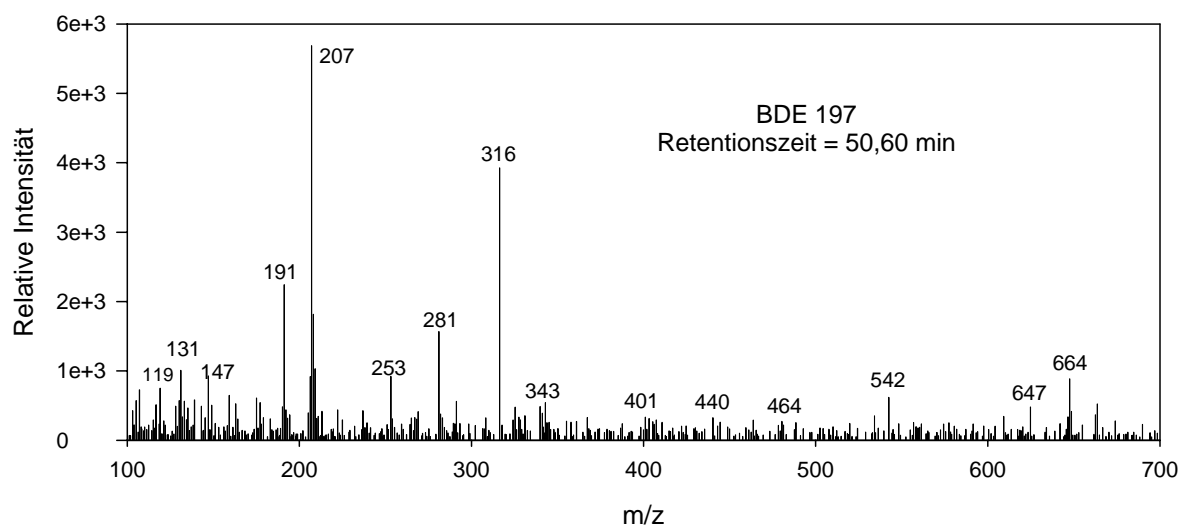
Anhang M

Die Gesamtionenstrom-Massenspektren von zwei mit „V“ gekennzeichneten Peaks aus den Chromatogrammen von OctaBDE 203 (Abb. 35, Seite 79) bei $m/z > 100$ und einer Elektronenenergie von 70 eV.



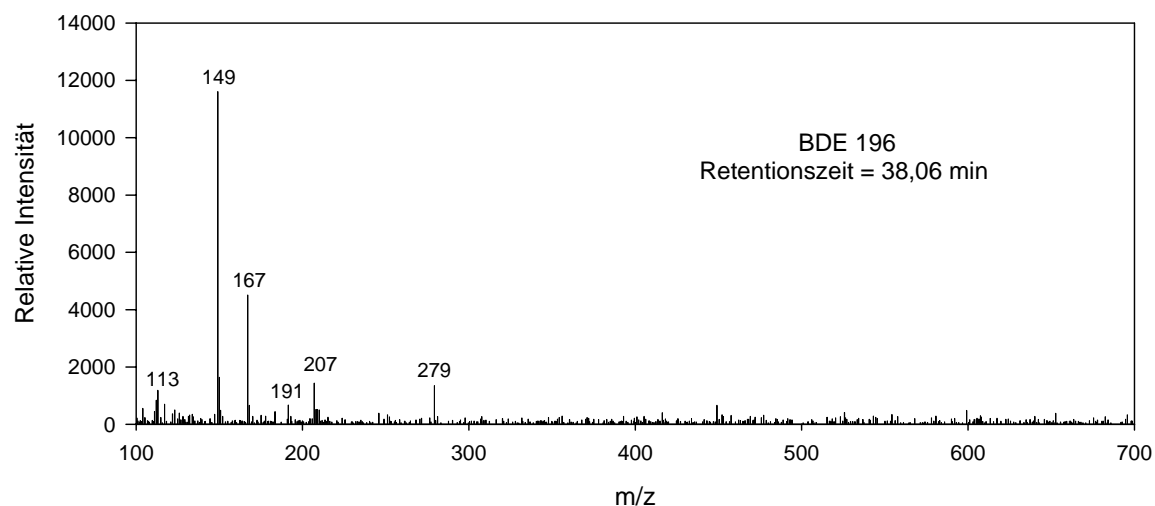
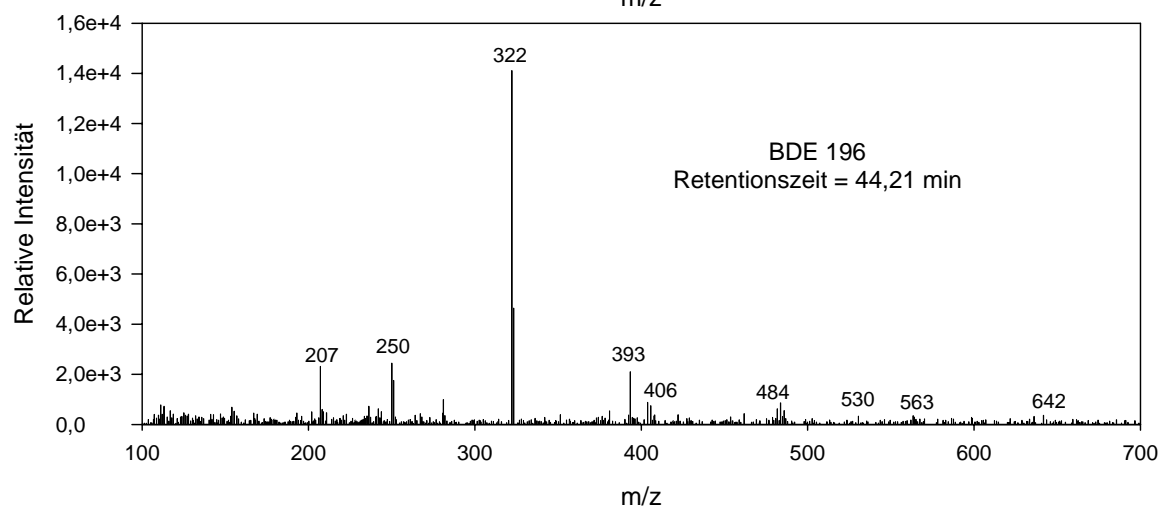
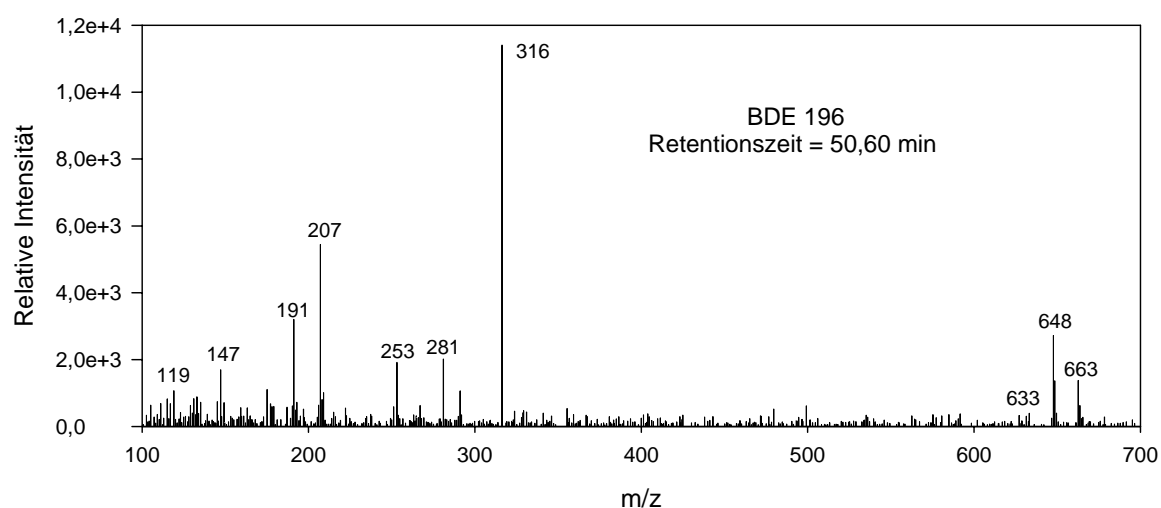
Anhang N

Das Gesamtionenstrom-Massenspektrum von einem mit „V“ gekennzeichneten Peak aus den Chromatogrammen von OctaBDE 197 (Abb. 35, Seite 79) bei $m/z > 100$ und einer Elektronenenergie von 70 eV.



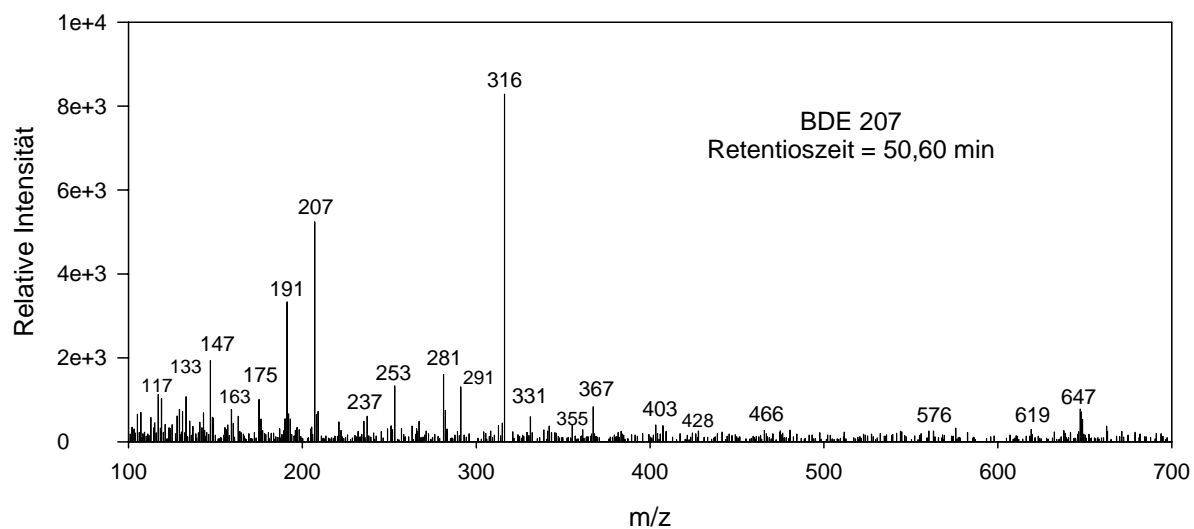
Anhang O

Die Gesamtionenstrom-Massenspektren von drei mit „V“ gekennzeichneten Peaks aus den Chromatogrammen von OctaBDE 196 (Abb. 35, Seite 79) bei $m/z > 100$ und einer Elektronenenergie von 70 eV.



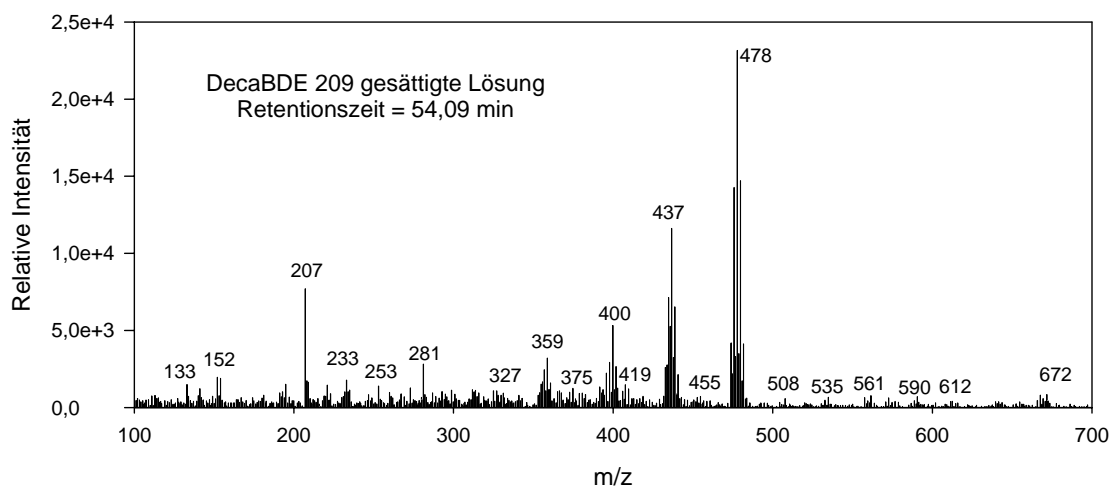
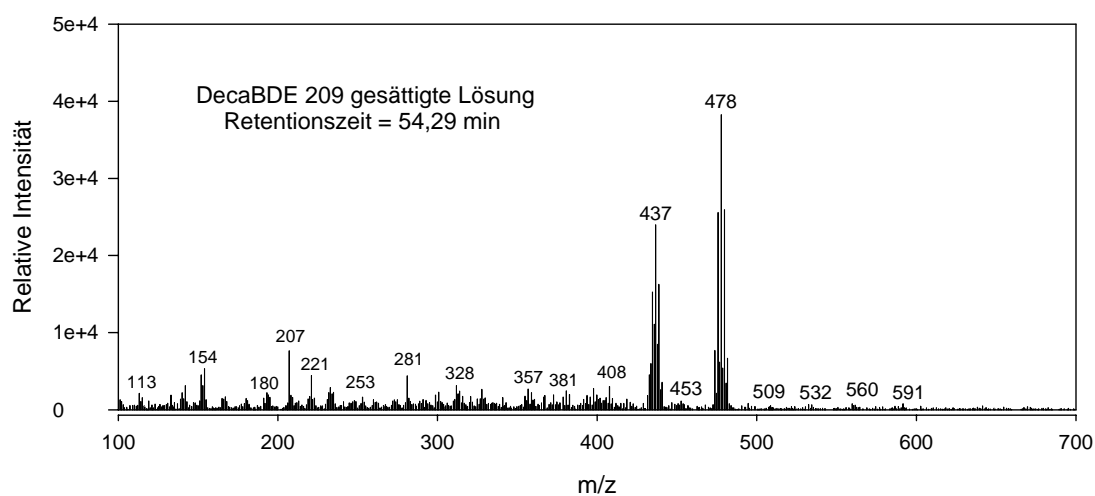
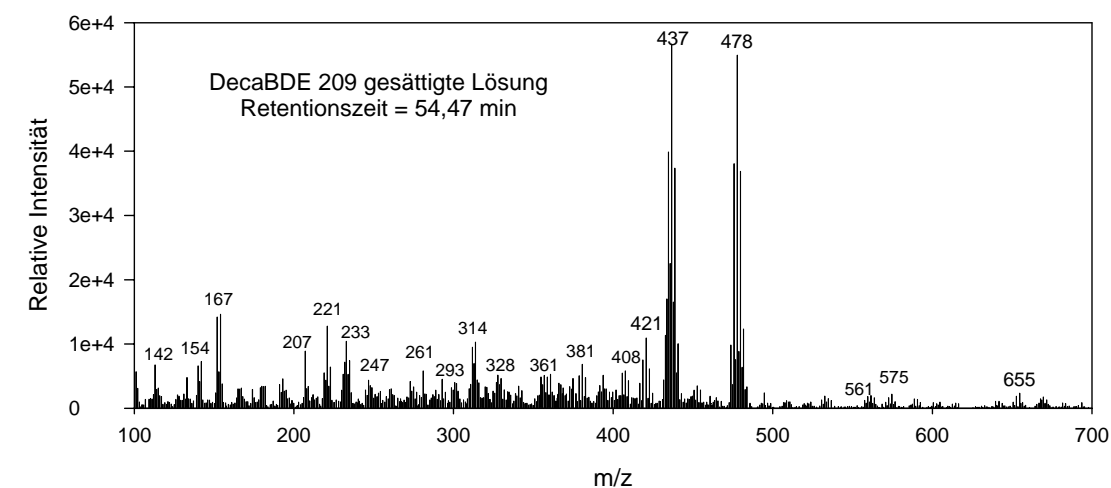
Anhang P

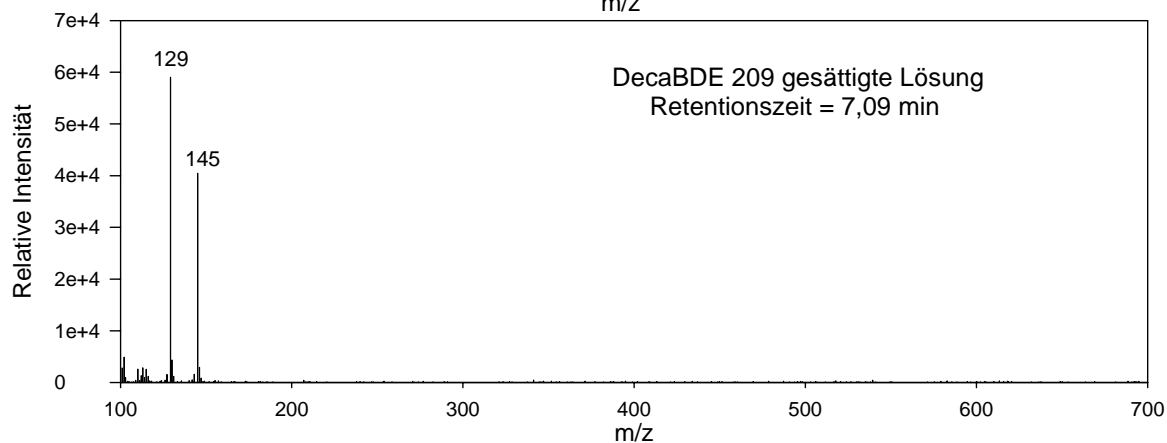
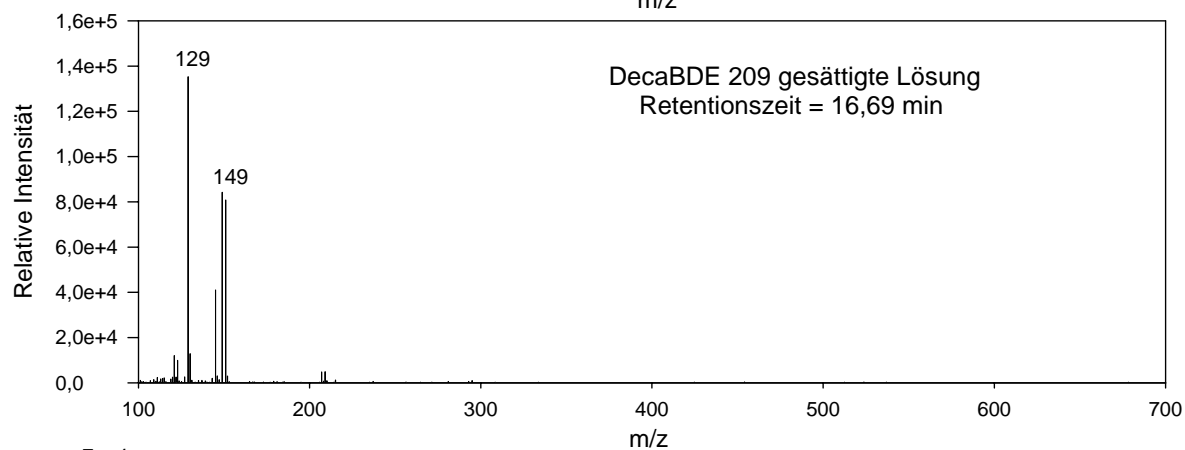
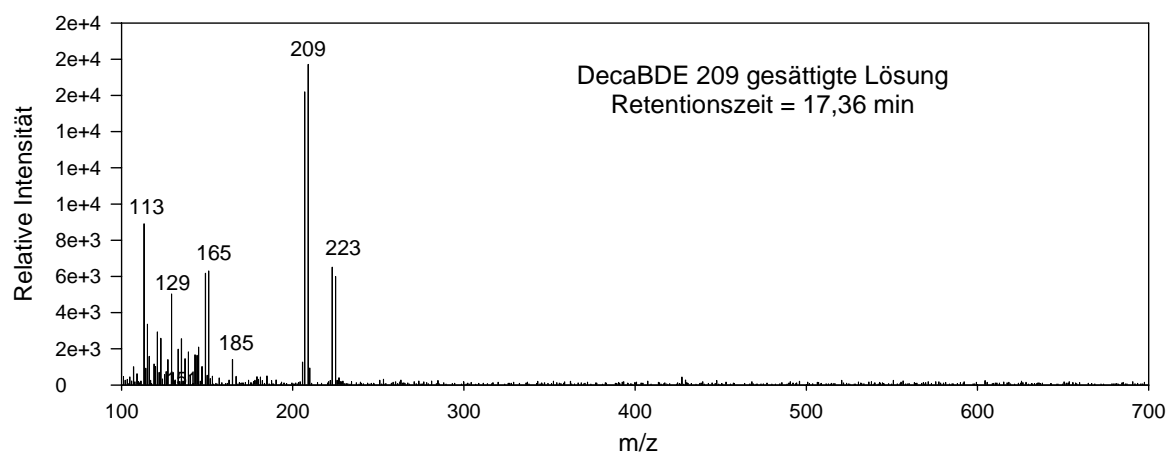
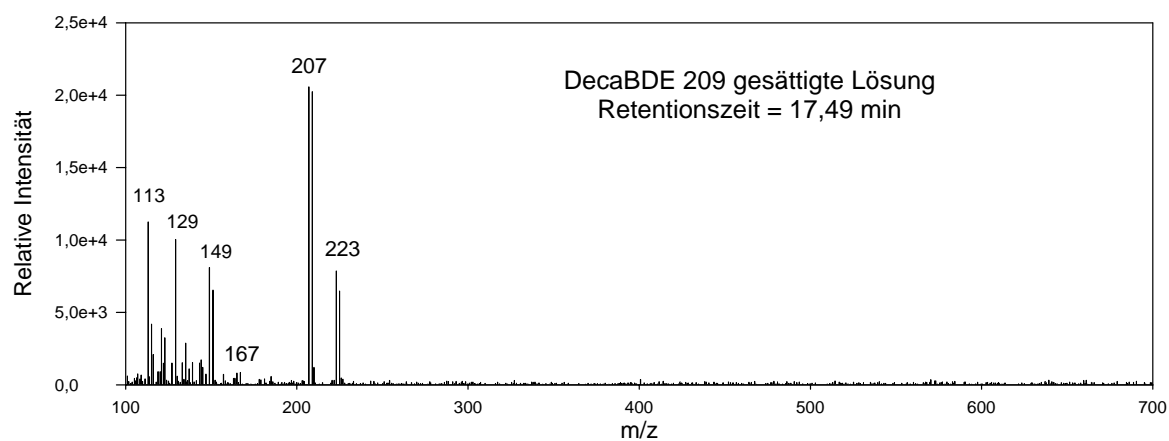
Das Gesamtionenstrom-Massenspektrum von einem mit „V“ gekennzeichneten Peak aus den Chromatogrammen von NonaBDE 207 (Abb. 36, Seite 80) bei $m/z > 100$ und einer Elektronenenergie von 70 eV.



Anhang Q

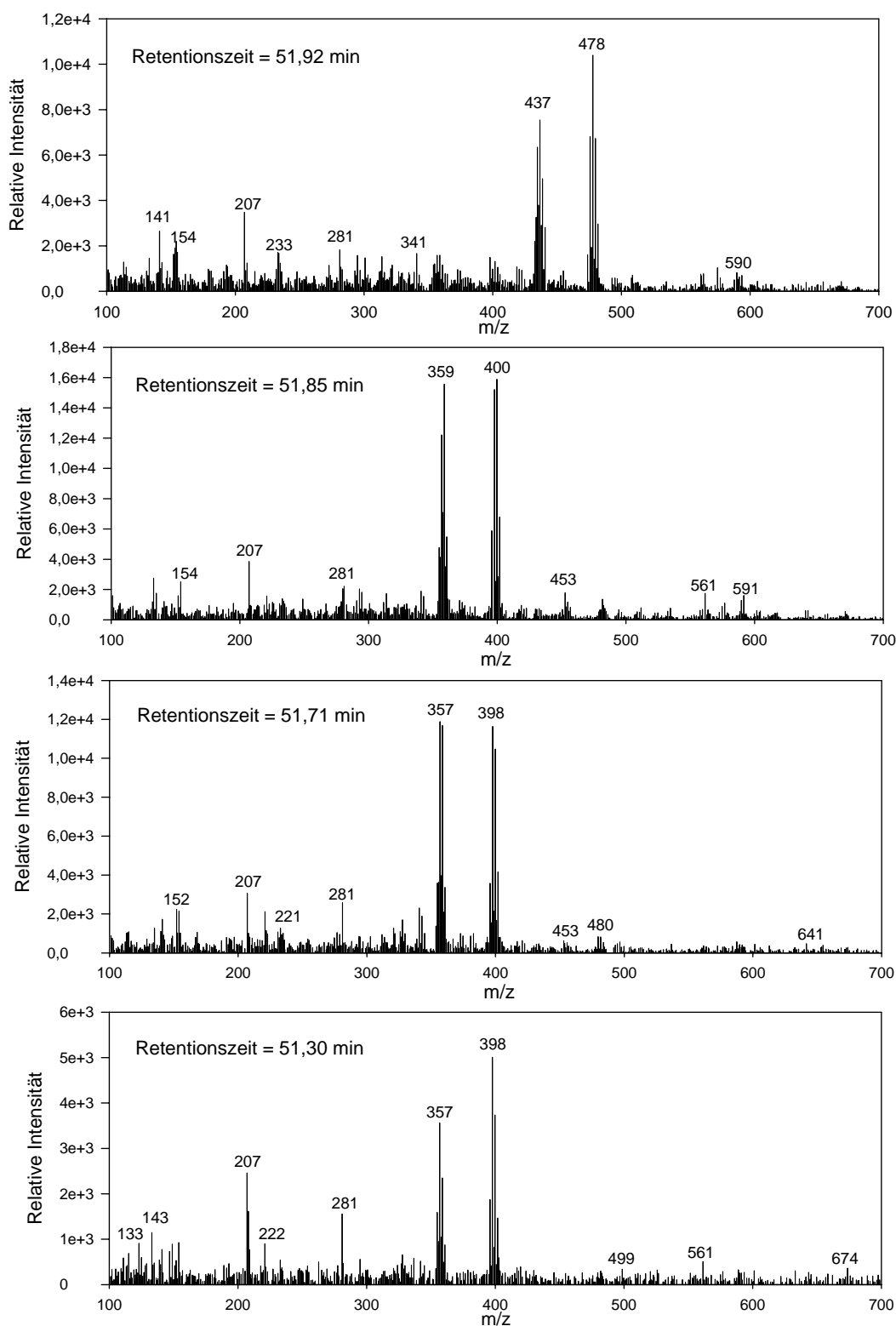
Die Gesamtionenstrom-Massenspektren von einigen mit „V“ und „?“ gekennzeichneten Peaks aus den Chromatogrammen von DecaBDE gesättigter Lösung (Abb. 37 (A und B), Seite 83) bei $m/z > 100$ und einer Elektronenenergie von 70 eV.





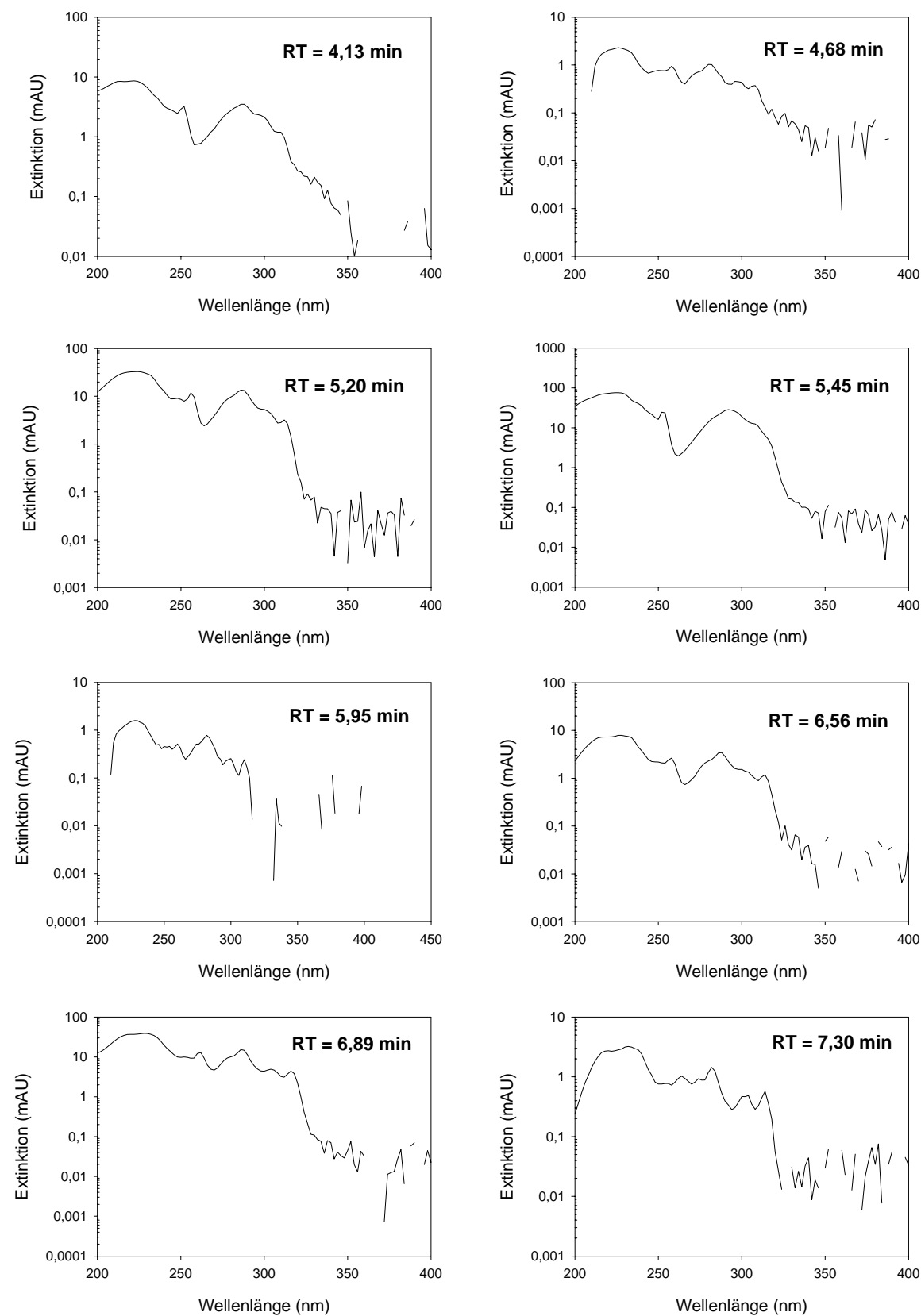
Anhang R

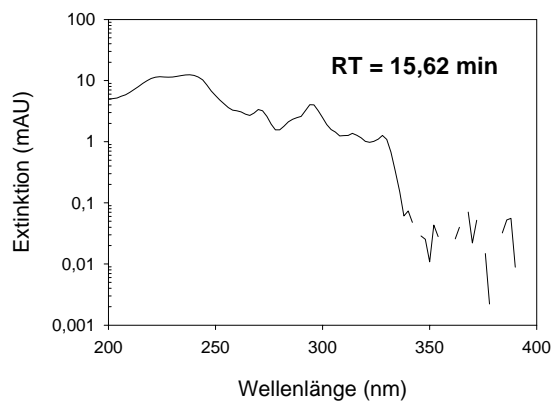
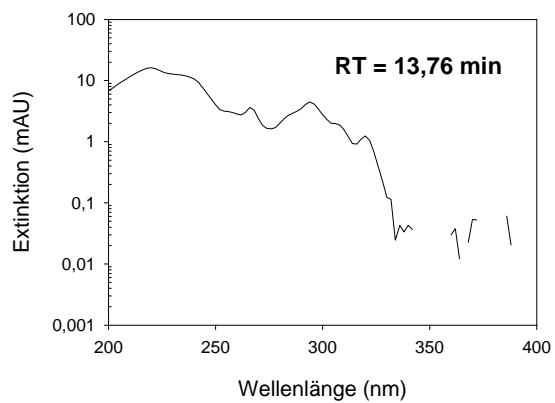
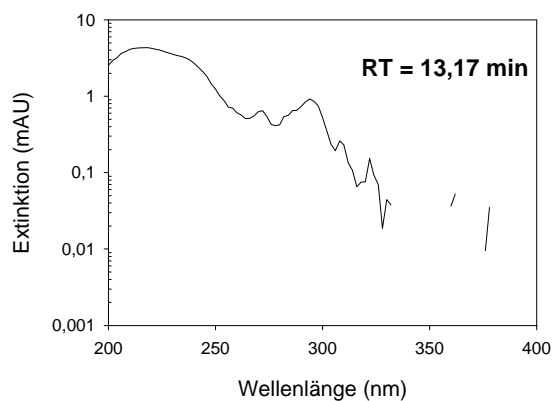
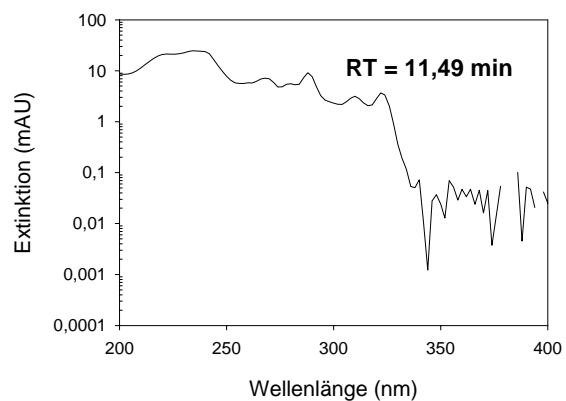
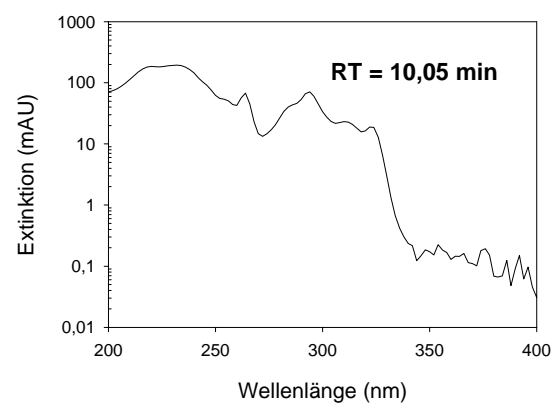
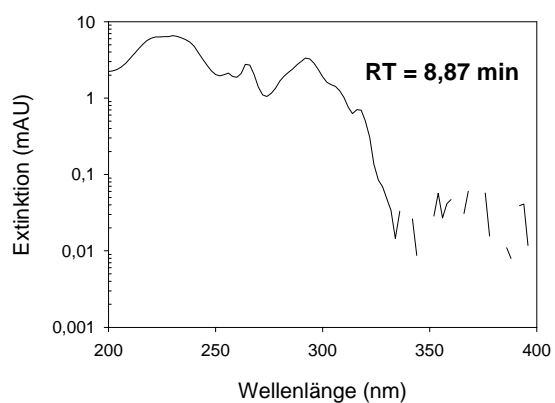
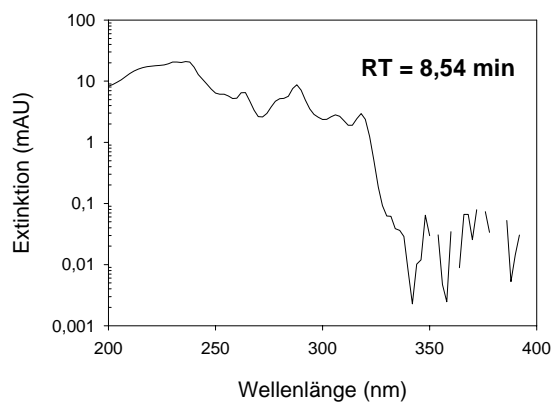
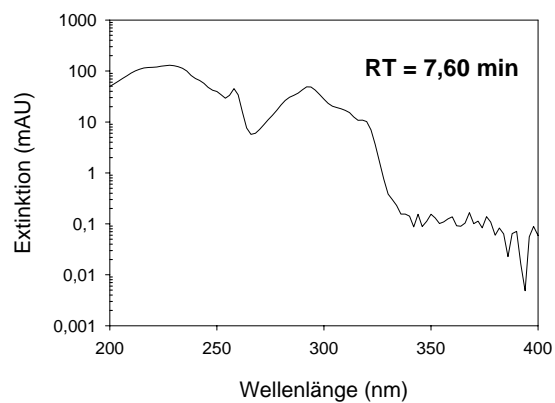
Die Gesamtionenstrom-Massenspektren von einigen mit „?“ gekennzeichneten Peaks aus den Chromatogrammen von DecaBDE-Lösung und gesättigter Lösung (Abb. 37 (A und B), Seite 83) bei $m/z > 100$ und einer Elektronenenergie von 70 eV.



Anhang S

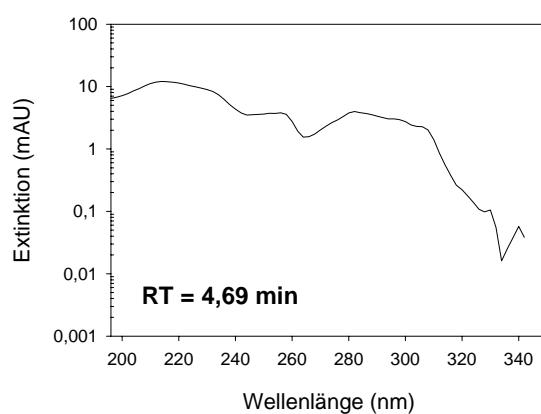
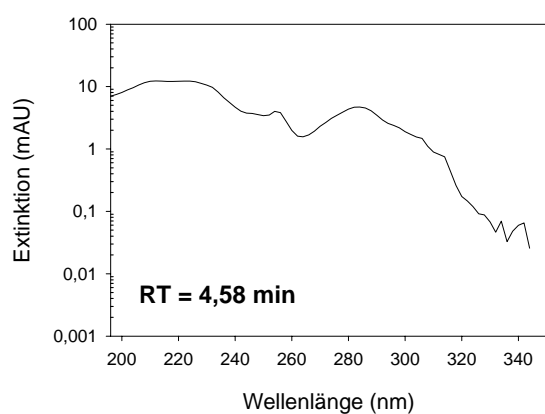
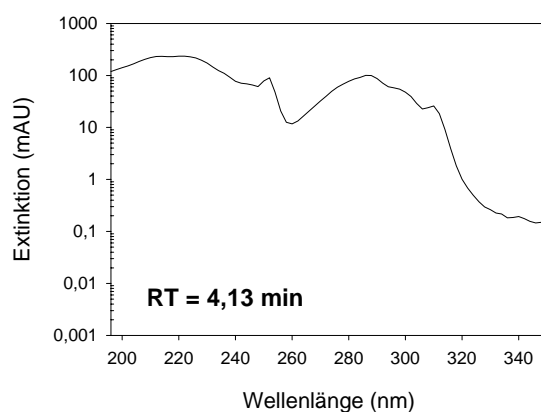
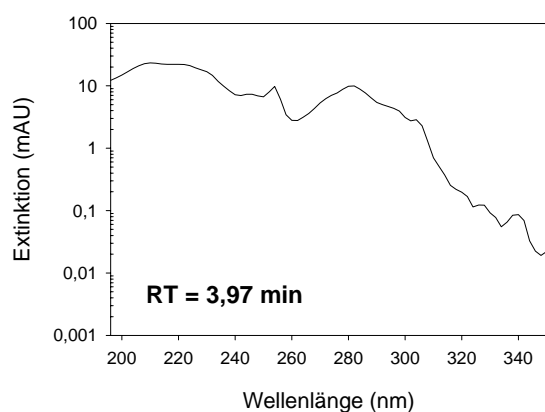
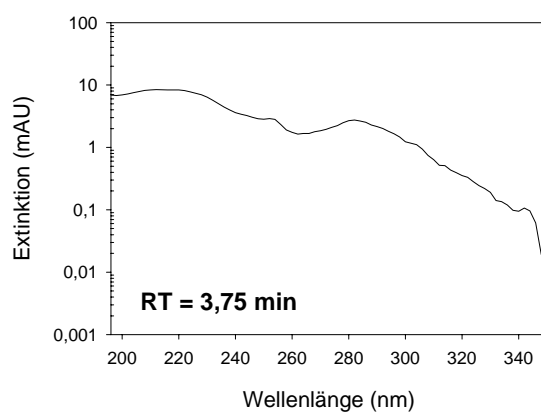
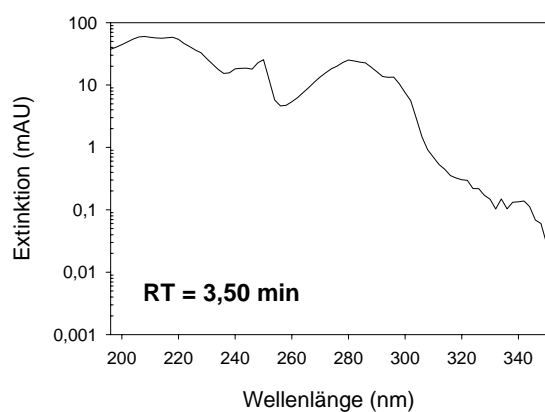
UV-Spektren von PBDFs aus der Photolyse von einer gesättigten DecaBDE 209 Lösung nach 48 Stunden Bestrahlungszeit mit vier TL29D16-Lampen:

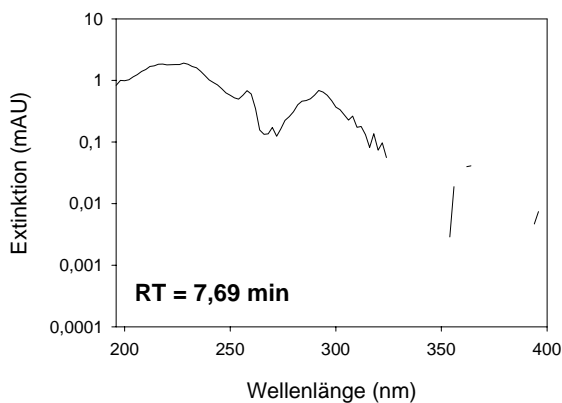
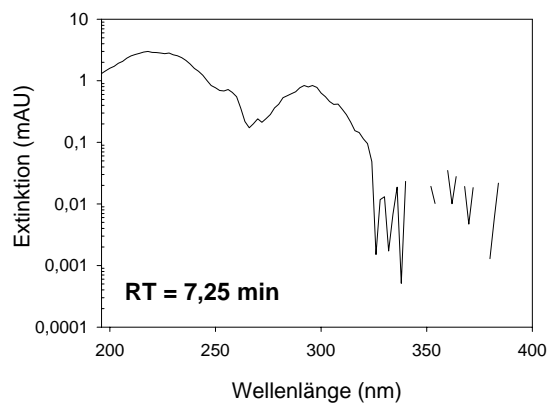
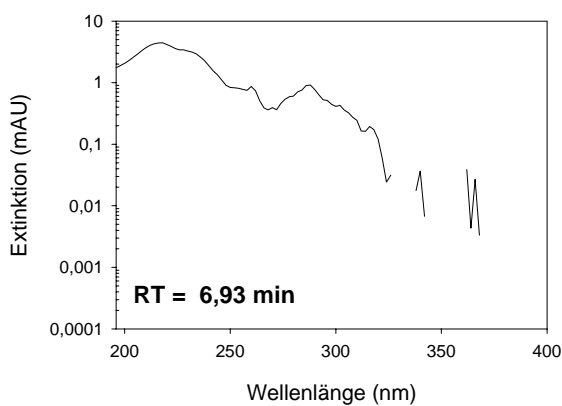
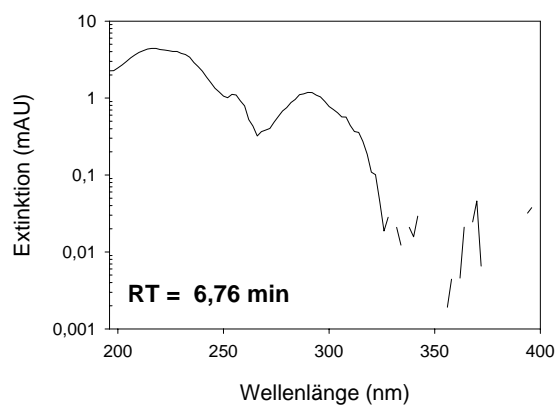
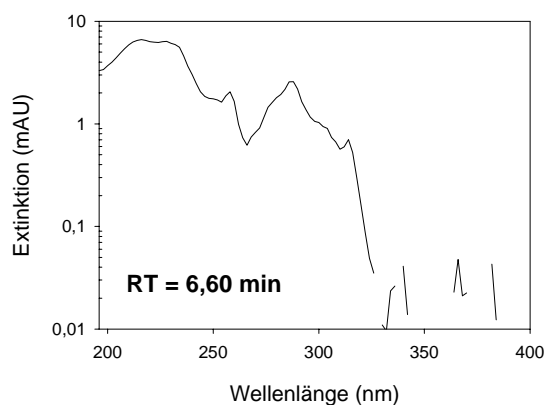
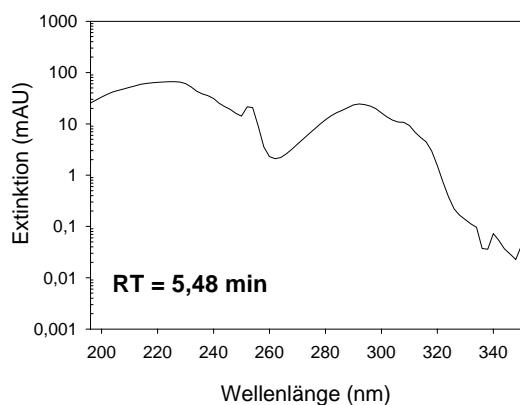
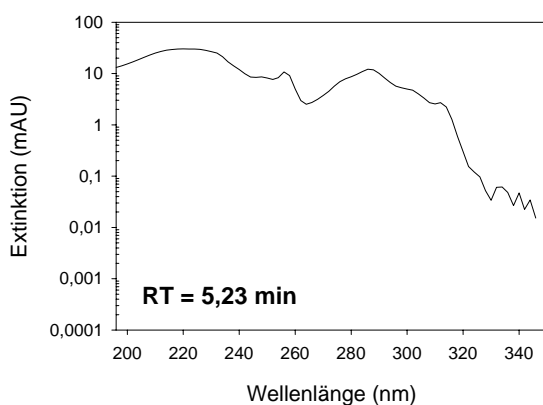
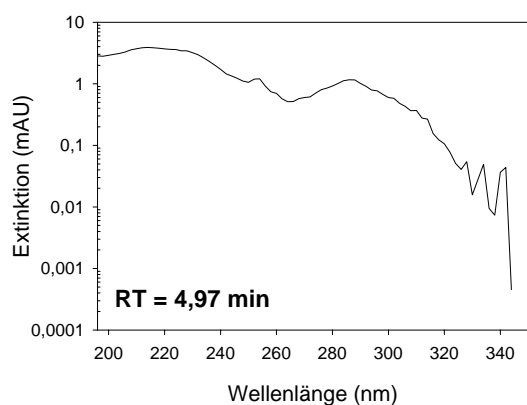




Anhang T

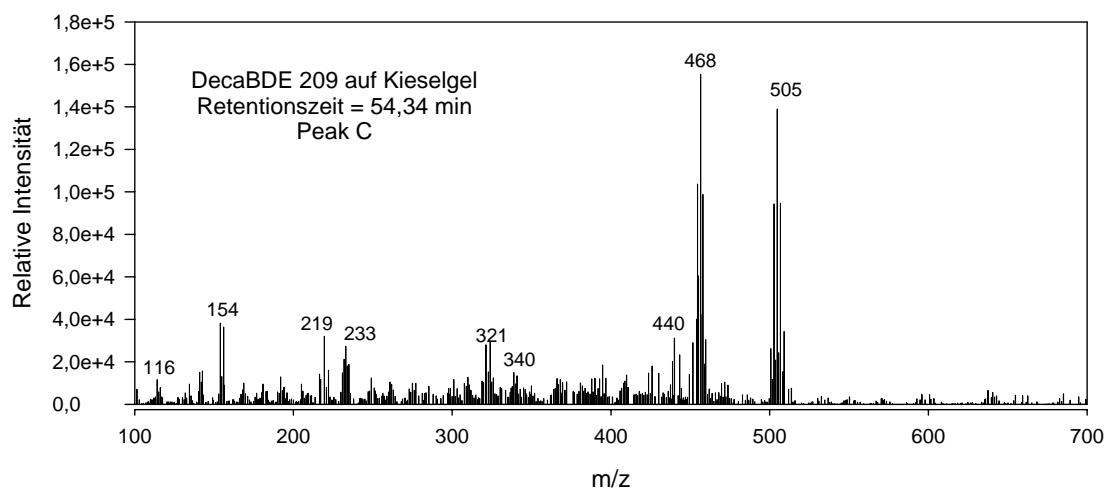
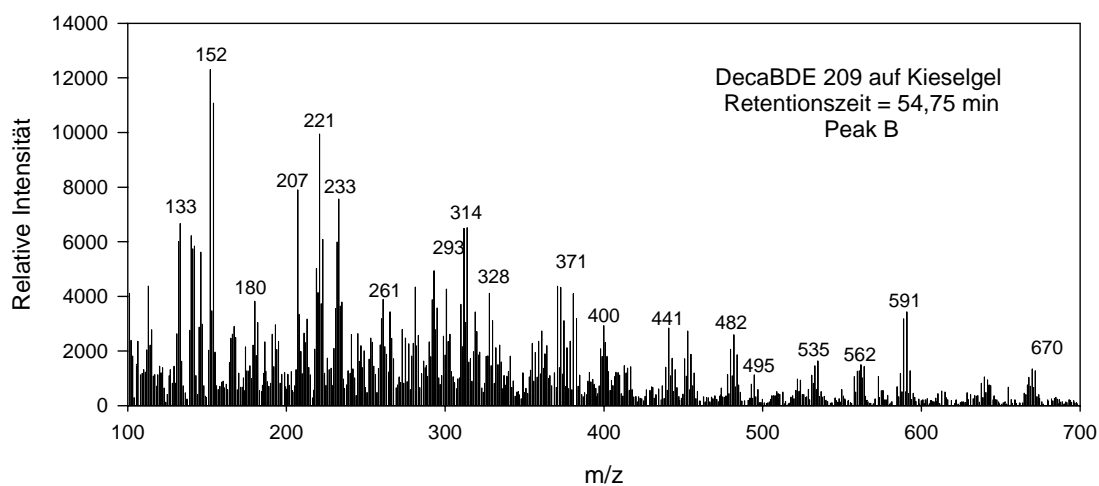
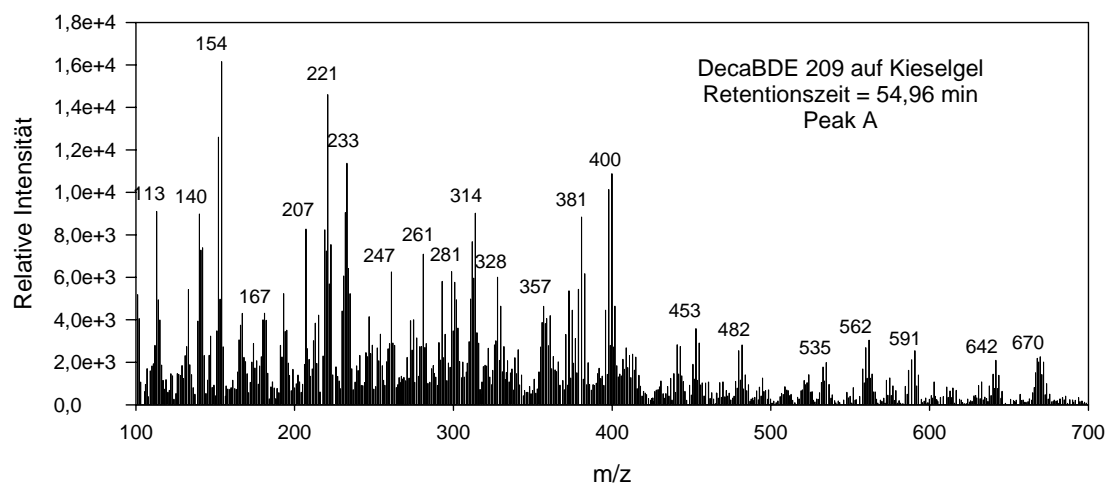
UV-Spektren von PBDFs aus der Photolyse von einer DecaBDE 209 Lösung (1,05 g/L) nach 48 Stunden Bestrahlungszeit mit vier TL29D16-Lampen:

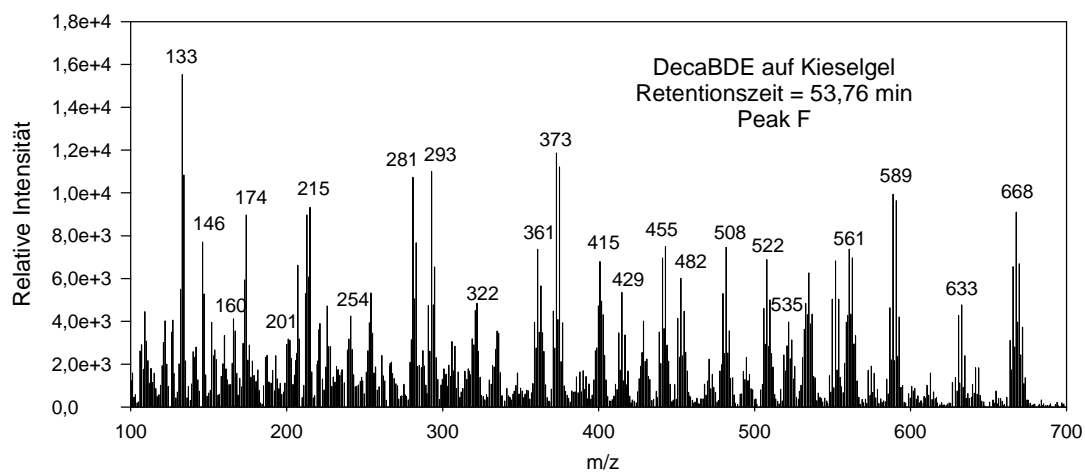
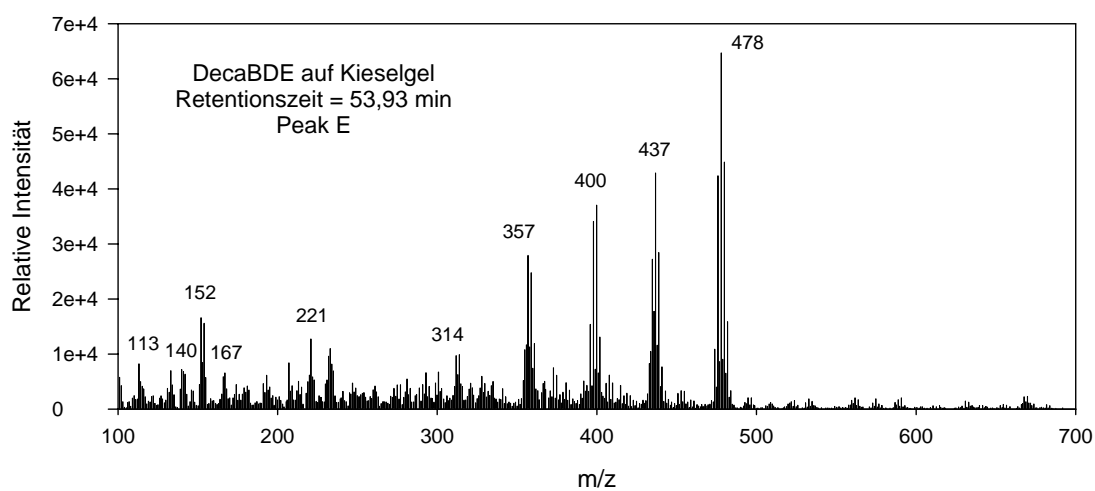
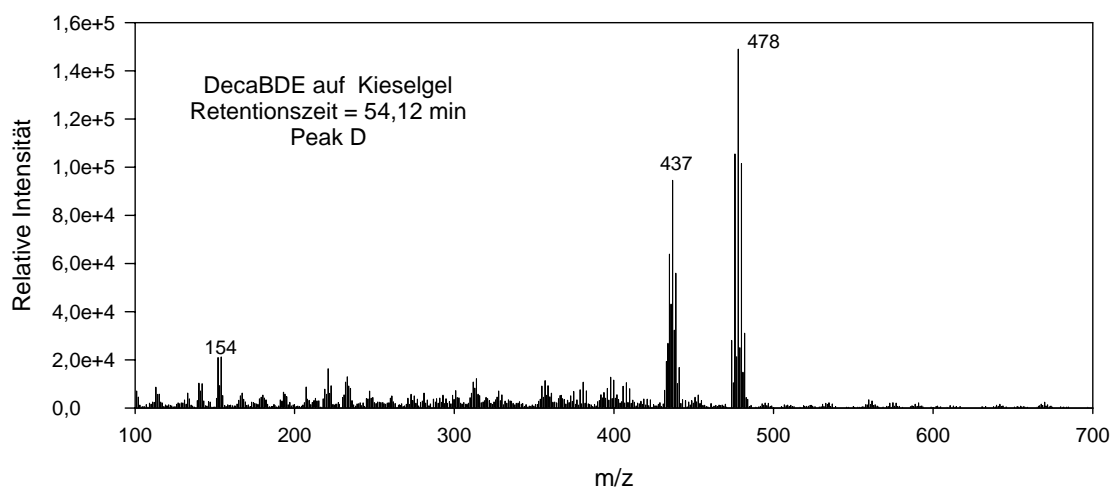


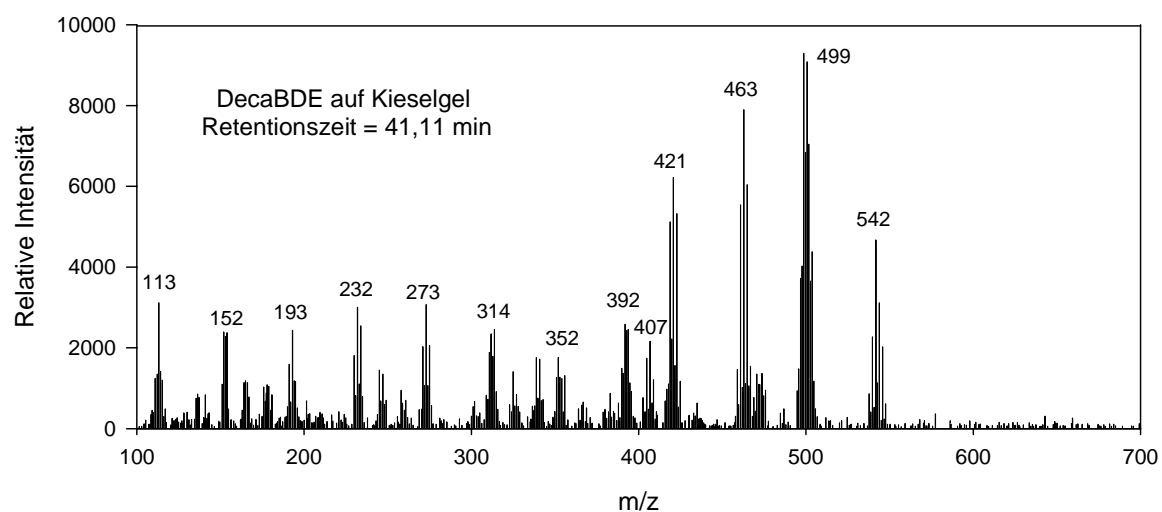
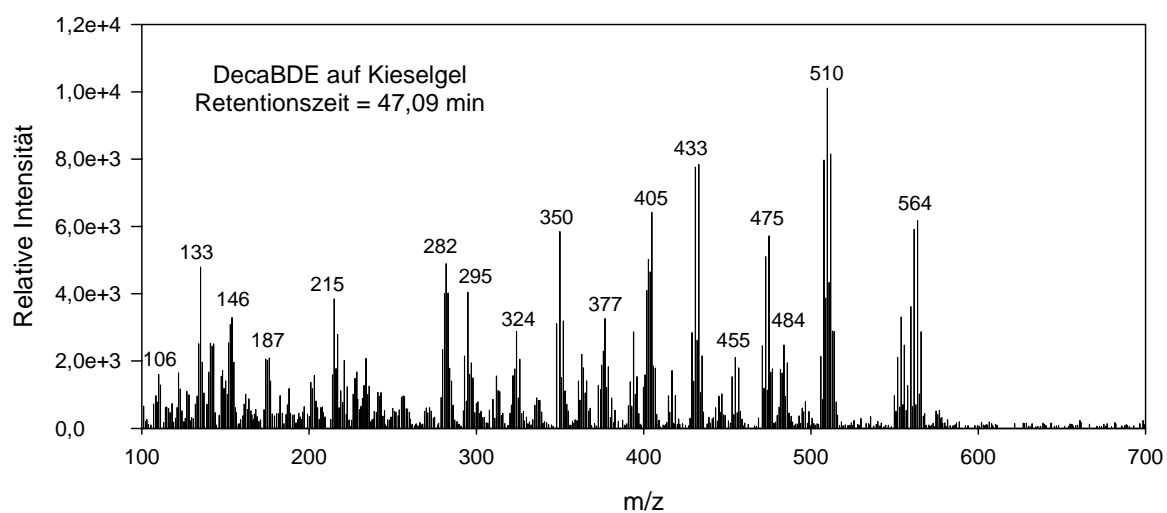
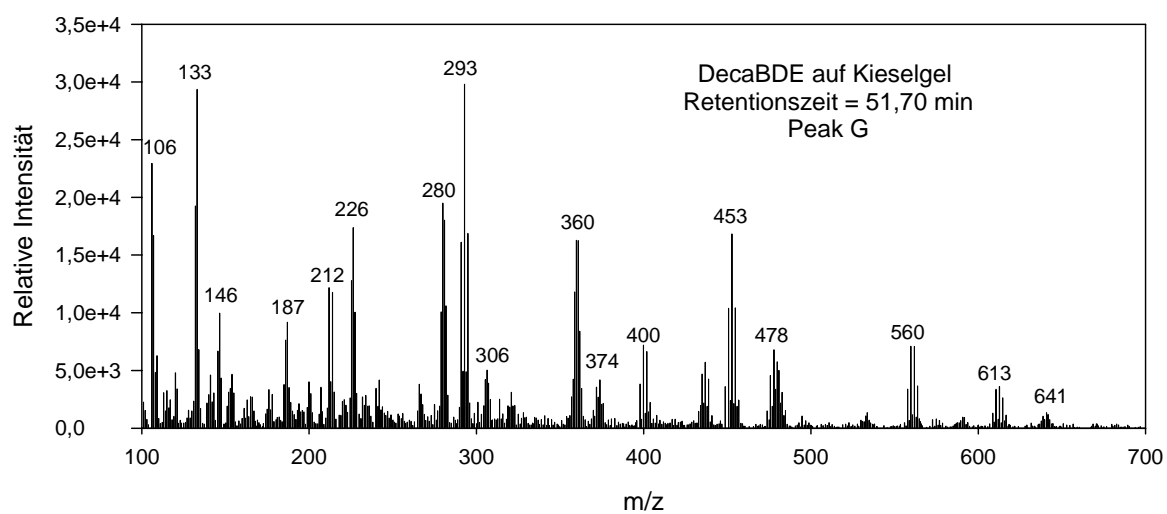


Anhang U

Die Gesamtionenstrom-Massenspektren von einigen unbekannten Peaks aus den Chromatogrammen von DecaBDE auf Kieselgel (Abb. 46, Seite 97) bei $m/z > 100$ und einer Elektronenenergie von 70 eV.







Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angeführten Quelle benutzt. Sämtliche Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen wurden sowie alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Ich erkläre außerdem, dass dies der erste Versuch ist, eine Dissertation einzureichen. Die vorliegende Arbeit wurde in keinem anderen Promotionsverfahren angenommen oder abgelehnt.

Ich bin damit einverstanden, dass die Arbeit nach positiver Begutachtung der Universitätsbibliothek zur Verfügung steht.

Bayreuth, den 29 Oktober 2007.

Ana Maria Geller